

L13 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX COPYRIGHT 2003 THOMSON DERWENT on STN  
AN 1995-110122 {15} WPINDEX  
DNN N1995-086832 DNC C1995-050220  
TI Weldable with improved adhesion - has chromate film formed on surface of  
an aluminium or aluminium alloy plate, and black film on plate surface.  
DC A82 G02 M14 P42 P73  
PA (HODO) HODOGAYA CHEM IND CO LTD; (NIKN) NKK CORP  
CYC 1  
— PI JP 07032540 A 19950203 (199515)\* 38p B32B015-08 <--  
ADT JP 07032540 A JP 1993-200060 19930719  
PRAI JP 1993-200060 19930719  
IC ICM B32B015-08  
ICS B05D007-14; B32B009-00  
ICA B32B007-02  
AB JP 07032540 A UPAB: 19950425  
A chromate film is formed on a surface of an Al or Al alloy plate  
according to necessity, and a black film of 0.3-3.0 micron film thickness,  
obtd. by blending specific complex cpd. as black agent, solid lubricating  
agent when necessary, and rust-proof pigment particles into thermosetting  
resin as base resin, is formed on the plate surface or chromate film.  
ADVANTAGE - Anticorrosion adhesion and processing property can be  
improved.  
Dwg.0/1  
FS CPI GMPI  
FA AB  
MC CPI: A08-E01; A12-B04; G02-A05E; M13-H05; M14-C; M14-K

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-32540

(43) 公開日 平成7年(1995)2月3日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 15/08	G			
B 0 5 D 7/14	1 0 1 Z			
B 3 2 B 9/00	A	8413-4F		
// B 3 2 B 7/02	1 0 3	7148-4F		

審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 38 頁)

(21) 出願番号 特願平5-200060

(22) 出願日 平成5年(1993)7月19日

(71) 出願人 000004123

日本鋼管株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号

(71) 出願人 000005315

保土谷化学工業株式会社

東京都港区虎ノ門1丁目4番2号

(72) 発明者 吉見 直人

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日  
本鋼管株式会社内

(72) 発明者 宮本 等

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日  
本鋼管株式会社内

(74) 代理人 弁理士 苔米地 正敏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 意匠性に優れた溶接可能な黒色アルミニウム板または黒色アルミニウム合金板

(57) 【要約】

【目的】 溶接可能な薄い膜厚で優れた黒色外観が得られ、また、耐食性、密着性、加工性にも優れた黒色アルミニウム板または黒色アルミニウム合金板を提供すること

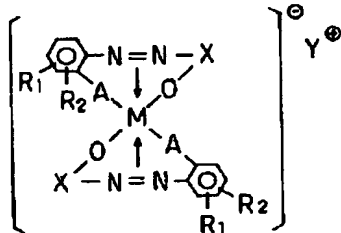
【構成】 アルミニウム板またはアルミニウム合金板の表面に、必要に応じて所定のクロム付着量のクロメート皮膜を形成し、板面またはクロメート皮膜上に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂100重量部に対して、黒色付与剤として特定の錯化合物を1~200重量部配合し、さらに必要に応じて固形潤滑剤を1~100重量部、粒子状防錆顔料を1~100重量部配合した膜厚0.3~3.0μの黒色皮膜を有する溶接可能な黒色アルミニウム板または黒色アルミニウム合金板。

1

## 【特許請求の範囲】

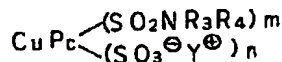
【請求項 1】 アルミニウム板またはアルミニウム合金板の表面に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂 100 重量部に対して、黒色付与剤として下記の一般構造式 (1) で表される錯化合物の 2 種以上、または下記一般構造式 (1) で表される錯化合物の 1 種若しくは 2 種以上と下記一般構造式 (2) で表される錯化合物の 1 種若しくは 2 種以上を、合計量で 1~200 重量部配合してなる膜厚 0.3~3.0 μm の黒色皮膜を有する意匠性に優れた溶接可能な黒色アルミニウム板または黒色アルミニウム合金板。

## 【化 1】



..... (1)

## 【化 2】

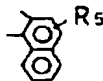


..... (2)

〔一般式 (1) 中、A は -O- または -COO- を表し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> はそれぞれ独立して H、Cl、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub> を表し、

X は、

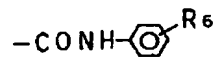
## 【化 3】



..... (3)

{ (3) 式中 R<sub>5</sub> は H、

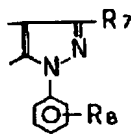
## 【化 4】



(R<sub>6</sub> は H、CH<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、OCH<sub>3</sub>、Cl を表す。) を表す。アゾ基はナフタリン環の 1 位に結合している。}

または、

## 【化 5】

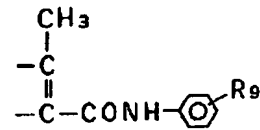


..... (4)

( (4) 式中 R<sub>7</sub> は H、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> を表し、R<sub>8</sub> は H、Cl、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub> を表す。アゾ基はピラゾール環の 4 位に結合している。) または、

2

## 【化 6】



..... (5)

( (5) 式中 R<sub>9</sub> は H、Cl、NO<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> を表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。) を表し、

10 M は Cr、Co、Fe 原子を表し、

## 【化 7】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。一般式 (2) 中、CuPc は銅フタロシアニン残基を表し、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub> はそれぞれ独立して H、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub> のアルキル基、置換アルキル基を表し、

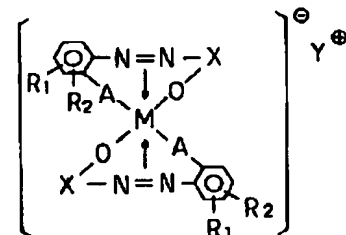
20 【化 8】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。m は 0~3 の整数、n は 1~4 の整数を表し、m と n の合計は 2、3 または 4 である。]

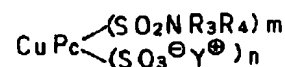
【請求項 2】 アルミニウム板またはアルミニウム合金板の表面に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂 100 重量部に対して、黒色付与剤として下記の一般構造式 (1) で表される錯化合物の 2 種以上、または下記一般構造式 (1) で表される錯化合物の 1 種若しくは 2 種以上と下記一般構造式 (2) で表される錯化合物の 1 種若しくは 2 種以上を、合計量で 1~200 重量部、さらに固形潤滑剤を 1~100 重量部配合してなる膜厚 0.3~3.0 μm の黒色皮膜を有する意匠性に優れた溶接可能な黒色アルミニウム板または黒色アルミニウム合金板。

## 【化 9】



..... (1)

## 【化 10】



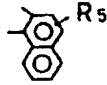
50

3

..... (2)

〔一般式 (1) 中、A は  $-O-$  または  $-COO-$  を表し、 $R_1$ 、 $R_2$  はそれぞれ独立して H、Cl、 $NO_2$ 、 $SO_2NH_2$ 、 $CH_3$  を表し、X は、

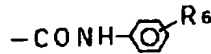
【化 11】



..... (3)

{ (3) 式中  $R_5$  は H、

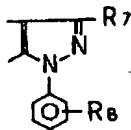
【化 12】



( $R_6$  は H、 $CH_3$ 、 $NO_2$ 、 $OCH_3$ 、Cl を表す。) を表す。アゾ基はナフタリン環の 1 位に結合している。}

または、

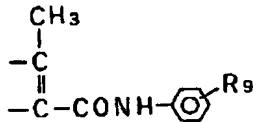
【化 13】



..... (4)

( (4) 式中  $R_7$  は H、 $CH_3$ 、 $C_2H_5$  を表し、 $R_8$  は H、Cl、 $NO_2$ 、 $SO_2NH_2$ 、 $CH_3$  を表す。アゾ基はピラゾール環の 4 位に結合している。) または、

【化 14】



..... (5)

( (5) 式中  $R_9$  は H、Cl、 $NO_2$ 、 $CH_3$ 、 $C_2H_5$  を表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。) を表し、

M は Cr、Co、Fe 原子を表し、

【化 15】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。一般式 (2) 中、CuPc は銅フタロシアニン残基を表し、 $R_3$ 、 $R_4$  はそれぞれ独立して H、 $C_1 \sim C_{12}$  のアルキル基、置換アルキル基を表し、

【化 16】



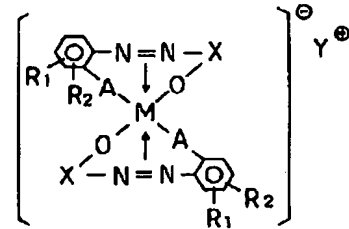
は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン

4

ン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。 $m$  は 0 ~ 3 の整数、 $n$  は 1 ~ 4 の整数を表し、 $m$  と  $n$  の合計は 2、3 または 4 である。]

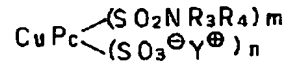
【請求項 3】 アルミニウム板またはアルミニウム合金板の表面に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂 100 重量部に対して、黒色付与剤として下記の一般構造式 (1) で表される錯化合物の 2 種以上、または下記一般構造式 (1) で表される錯化合物の 1 種若しくは 2 種以上と下記一般構造式 (2) で表される錯化合物の 1 種若しくは 2 種以上を、合計量で 1 ~ 200 重量部、さらに粒子状防錆顔料を 1 ~ 100 重量部配合してなる膜厚 0.3 ~ 3.0  $\mu m$  の黒色皮膜を有する意匠性に優れた溶接可能な黒色アルミニウム板または黒色アルミニウム合金板。

【化 17】



..... (1)

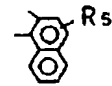
【化 18】



..... (2)

〔一般式 (1) 中、A は  $-O-$  または  $-COO-$  を表し、 $R_1$ 、 $R_2$  はそれぞれ独立して H、Cl、 $NO_2$ 、 $SO_2NH_2$ 、 $CH_3$  を表し、X は、

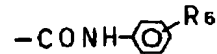
【化 19】



..... (3)

{ (3) 式中  $R_5$  は H、

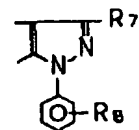
【化 20】



( $R_6$  は H、 $CH_3$ 、 $NO_2$ 、 $OCH_3$ 、Cl を表す。) を表す。アゾ基はナフタリン環の 1 位に結合している。}

または、

【化 21】



40

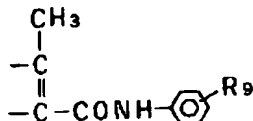
50

5

..... (4)

((4) 式中  $R_7$  は H、 $CH_3$ 、 $C_2H_5$  を表し、 $R_8$  は H、Cl、 $NO_2$ 、 $SO_2NH_2$ 、 $CH_3$  を表す。アゾ基はピラゾール環の 4 位に結合している。) または、

【化 2 2】



..... (5)

((5) 式中  $R_9$  は H、Cl、 $NO_2$ 、 $CH_3$ 、 $C_2H_5$  を表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。) を表し、

M は Cr、Co、Fe 原子を表し、

【化 2 3】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。一般式 (2) 中、CuPc は銅フタロシアニン残基を表し、 $R_3$ 、 $R_4$  はそれぞれ独立して H、 $C_1 \sim C_{12}$  のアルキル基、置換アルキル基を表し、

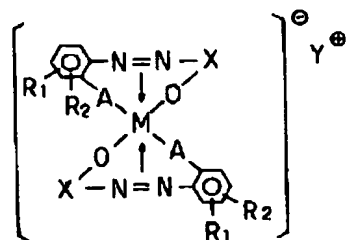
【化 2 4】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。m は 0 ~ 3 の整数、n は 1 ~ 4 の整数を表し、m と n の合計は 2、3 または 4 である。]

【請求項 4】 アルミニウム板またはアルミニウム合金板の表面に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂 100 重量部に対して、黒色付与剤として下記の一般構造式 (1) で表される錯化合物の 2 種以上、または下記一般構造式 (1) で表される錯化合物の 1 種若しくは 2 種以上と下記一般構造式 (2) で表される錯化合物の 1 種若しくは 2 種以上を、合計量で 1 ~ 200 重量部、さらに固形潤滑剤を 1 ~ 100 重量部、粒子状防錆顔料を 1 ~ 100 重量部配合してなる膜厚 0.3 ~ 3.0  $\mu$ m の黒色皮膜を有する意匠性に優れた溶接可能な黒色アルミニウム板または黒色アルミニウム合金板。

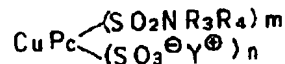
【化 2 5】



6

..... (1)

【化 2 6】

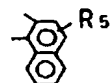


..... (2)

[一般式 (1) 中、A は -O- または -COO- を表し、 $R_1$ 、 $R_2$  はそれぞれ独立して H、Cl、 $NO_2$ 、 $SO_2NH_2$ 、 $CH_3$  を表し、

X は、

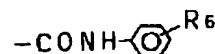
10 【化 2 7】



..... (3)

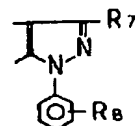
{ (3) 式中  $R_5$  は H、

【化 2 8】



( $R_6$  は H、 $CH_3$ 、 $NO_2$ 、 $OCH_3$ 、Cl を表す。) を表す。アゾ基はナフタリン環の 1 位に結合している。) または、

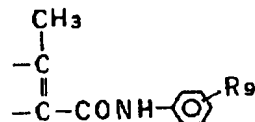
【化 2 9】



..... (4)

30 ((4) 式中  $R_7$  は H、 $CH_3$ 、 $C_2H_5$  を表し、 $R_8$  は H、Cl、 $NO_2$ 、 $SO_2NH_2$ 、 $CH_3$  を表す。アゾ基はピラゾール環の 4 位に結合している。) または、

【化 3 0】



..... (5)

40 ((5) 式中  $R_9$  は H、Cl、 $NO_2$ 、 $CH_3$ 、 $C_2H_5$  を表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。) を表し、M は Cr、Co、Fe 原子を表し、

【化 3 1】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。一般式 (2) 中、CuPc は銅フタロシアニン残基を表し、 $R_3$ 、 $R_4$  はそれぞれ独立して H、 $C_1 \sim C_{12}$  のアルキル基、置換アルキル基を表し、

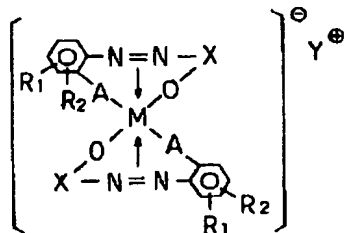
50 【化 3 2】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。mは0～3の整数、nは1～4の整数を表し、mとnの合計は2、3または4である。]

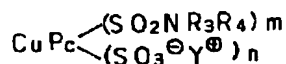
【請求項5】 アルミニウム板またはアルミニウム合金板の表面にクロム付着量（金属クロム換算）1～200 mg/m<sup>2</sup>のクロメート皮膜を有し、該クロメート皮膜の上部に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂100重量部に対して、黒色付与剤として下記の一般構造式（1）で表される錯化合物の2種以上、または下記一般構造式（1）で表される錯化合物の1種若しくは2種以上と下記一般構造式（2）で表される錯化合物の1種若しくは2種以上を、合計量で1～200重量部配合してなる膜厚0.3～3.0 μmの黒色皮膜を有する意匠性に優れた溶接可能な黒色アルミニウム板または黒色アルミニウム合金板。

【化33】



..... (1)

【化34】

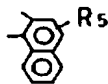


..... (2)

【一般式（1）中、Aは-O-または-COO-を表し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>はそれぞれ独立してH、Cl、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>を表し、

Xは、

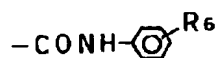
【化35】



..... (3)

{ (3) 式中R<sub>5</sub>はH、

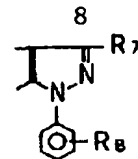
【化36】



(R<sub>6</sub>はH、CH<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、OCH<sub>3</sub>、Clを表す。)を表す。アゾ基はナフタリン環の1位に結合している。}

または、

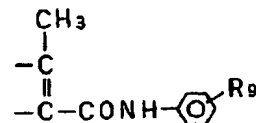
【化37】



..... (4)

{ (4) 式中R<sub>7</sub>はH、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>を表し、R<sub>8</sub>はH、Cl、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>を表す。アゾ基はピラゾール環の4位に結合している。} または、

10 【化38】



..... (5)

{ (5) 式中R<sub>9</sub>はH、Cl、NO<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>を表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。} を表し、

MはCr、Co、Fe原子を表し、

20 【化39】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。一般式（2）中、CuPcは銅フタロシアニン残基を表し、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>はそれぞれ独立してH、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>のアルキル基、置換アルキル基を表し、

【化40】

30

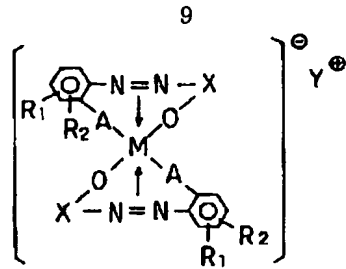


は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。mは0～3の整数、nは1～4の整数を表し、mとnの合計は2、3または4である。]

【請求項6】 アルミニウム板またはアルミニウム合金板の表面にクロム付着量（金属クロム換算）1～200 mg/m<sup>2</sup>のクロメート皮膜を有し、該クロメート皮膜

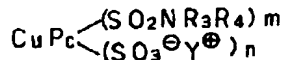
40 の上部に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂100重量部に対して、黒色付与剤として下記の一般構造式（1）で表される錯化合物の2種以上、または下記一般構造式（1）で表される錯化合物の1種若しくは2種以上と下記一般構造式（2）で表される錯化合物の1種若しくは2種以上を、合計量で1～200重量部さらに固形潤滑剤を1～100重量部配合してなる膜厚0.3～3.0 μmの黒色皮膜を有する意匠性に優れた溶接可能な黒色アルミニウム板または黒色アルミニウム合金板。

50 【化41】



..... (1)

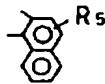
【化 4 2】



..... (2)

〔一般式 (1) 中、A は  $-\text{O}-$  または  $-\text{COO}-$  を表し、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  はそれぞれ独立して  $\text{H}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{SO}_2\text{NH}_2$ 、 $\text{CH}_3$  を表し、  
X は、

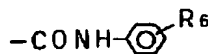
【化 4 3】



..... (3)

{ (3) 式中  $\text{R}_5$  は  $\text{H}$ 、

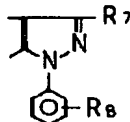
【化 4 4】



( $\text{R}_6$  は  $\text{H}$ 、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{OCH}_3$ 、 $\text{Cl}$  を表す。) を表す。アゾ基はナフタリン環の 1 位に結合している。}

または、

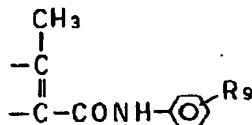
【化 4 5】



..... (4)

((4) 式中  $\text{R}_7$  は  $\text{H}$ 、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$  を表し、 $\text{R}_8$  は  $\text{H}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{SO}_2\text{NH}_2$ 、 $\text{CH}_3$  を表す。アゾ基はピラゾール環の 4 位に結合している。) または、

【化 4 6】



..... (5)

((5) 式中  $\text{R}_9$  は  $\text{H}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$  を表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。) を表し、

M は  $\text{Cr}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Fe}$  原子を表し、

【化 4 7】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。一般式 (2) 中、 $\text{CuPc}$  は銅フタロシアニン残基を表し、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$  はそれぞれ独立して  $\text{H}$ 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$  のアルキル基、置換アルキル基を表し、

【化 4 8】

10

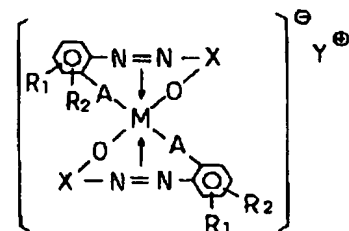


は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。 $m$  は 0 ~ 3 の整数、 $n$  は 1 ~ 4 の整数を表し、 $m$  と  $n$  の合計は 2、3 または 4 である。]

【請求項 7】 アルミニウム板またはアルミニウム合金板の表面にクロム付着量 (金属クロム換算) 1 ~ 200  $\text{mg}/\text{m}^2$  のクロメート皮膜を有し、該クロメート皮膜

20 の上部に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂 100 重量部に対して、黒色付与剤として下記の一般構造式 (1) で表される錯化合物の 2 種以上、または下記一般構造式 (1) で表される錯化合物の 1 種若しくは 2 種以上と下記一般構造式 (2) で表される錯化合物の 1 種若しくは 2 種以上を、合計量で 1 ~ 200 重量部、さらに粒子状防錆顔料を 1 ~ 100 重量部配合してなる膜厚 0.3 ~ 3.0  $\mu\text{m}$  の黒色皮膜を有する意匠性に優れた溶接可能な黒色アルミニウム板または黒色アルミニウム合金板。

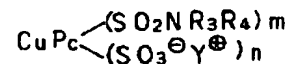
30 【化 4 9】



..... (1)

【化 5 0】

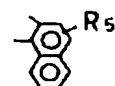
40



..... (2)

〔一般式 (1) 中、A は  $-\text{O}-$  または  $-\text{COO}-$  を表し、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  はそれぞれ独立して  $\text{H}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{SO}_2\text{NH}_2$ 、 $\text{CH}_3$  を表し、  
X は、

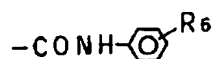
【化 5 1】



..... (3)

{ (3) 式中  $R_5$  は H、

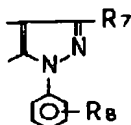
【化 5 2】



(R<sub>6</sub>はH、CH<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、OCH<sub>3</sub>、Clを表す。)を  
表す。アゾ基はナフタリン環の1位に結合している。}

または、

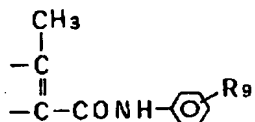
【化 5 3】



..... (4)

(4) 式中 $R_7$ は $H$ 、 $CH_3$ 、 $C_2H_5$ を表し、 $R_8$ は $H$ 、 $Cl$ 、 $NO_2$ 、 $SO_2NH_2$ 、 $CH_3$ を表す。アゾ基はピラゾール環の4位に結合している。) または、

【化 5 4】



..... ( 5 )

(5)式中R<sub>9</sub>はH、Cl、NO<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>を表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。)を表し、

MはCr、Co、Fe原子を表し、

【化 5 5】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。一般式(2)中、CuPcは銅フタロシアニン残基を表し、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>はそれぞれ独立してH、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>のアルキル基、置換アルキル基を表し、

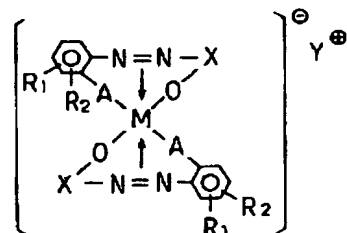
【化 5 6】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。mは0～3の整数、nは1～4の整数を表し、mとnの合計は2、3または4である。]

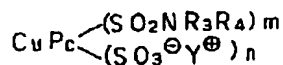
【請求項 8】 アルミニウム板またはアルミニウム合金板の表面にクロム付着量（金属クロム換算） $1 \sim 200 \text{ mg}/\text{m}^2$ のクロメート皮膜を有し、該クロメート皮膜の上部に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂 100 重量部に対して、黒色付与剤として下記的一般構

10



..... (1)

【化 5 8】



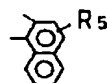
20

..... (2)

〔一般式(1)中、Aは—O—または—COO—を表し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>はそれぞれ独立してH、Cl、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>を表し、

Xは、

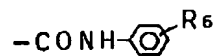
【化 5 9】



30 ..... ( 3 )

{ (3) 式中  $R_5$  は H、

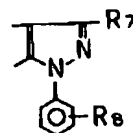
【化 6 0】



(R<sub>6</sub>はH、CH<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、OCH<sub>3</sub>、Clを表す。)を表す。アゾ基はナフタリン環の1位に結合している。}

または、

【化 6 1】



..... (4)

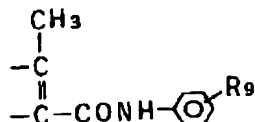
(4) 式中 $R_7$ は $H$ 、 $CH_3$ 、 $C_2H_5$ を表し、 $R_8$ は $H$ 、 $Cl$ 、 $NO_2$ 、 $SO_2NH_2$ 、 $CH_3$ を表す。アゾ基はピラゾール環の4位に結合している。) または、

【化 6 2】

50



13



..... (5)

( (5) 式中  $\text{R}_9$  は  $\text{H}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$  を表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。) を表し、

$\text{M}$  は  $\text{Cr}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Fe}$  原子を表し、

【化63】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。一般式 (2) 中、 $\text{CuPc}$  は銅フタロシアニン残基を表し、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$  はそれぞれ独立して  $\text{H}$ 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$  のアルキル基、置換アルキル基を表し、

【化64】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。 $m$  は  $0 \sim 3$  の整数、 $n$  は  $1 \sim 4$  の整数を表し、 $m$  と  $n$  の合計は  $2$ 、 $3$  または  $4$  である。]

【請求項9】 固形潤滑剤として、ポリオレフィンワックス等の炭化水素系化合物、フッ素樹脂系化合物、脂肪族アミド系化合物、金属石けん類、二硫化モリブデン等の金属硫化物、グラファイト、フッ化黒鉛、窒化ホウ素、ポリアルキレングリコールの群の中から選ばれる1種または2種以上を含む請求項2、4、6または8に記載の意匠性に優れた溶接可能な黒色アルミニウム板または黒色アルミニウム合金板。

【請求項10】 粒子状防錆顔料として、難溶性クロム化合物、シリカの群の中から選ばれる1種または2種以上を含む請求項3、4、7、8または9に記載の意匠性に優れた溶接可能な黒色アルミニウム板または黒色アルミニウム合金板。

【請求項11】 黒色皮膜表面の明度および色相が、ハンター  $L$ 、 $a$ 、 $b$  表色系で  $L \leq 2.5$ 、 $a = -2 \sim 2$ 、 $b = -2.5 \sim 2.5$  であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9または10に記載の意匠性に優れた溶接可能な黒色アルミニウム板または黒色アルミニウム合金板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、家電用事務・OA機器、建材、自動車用部品、装飾品等に使用される外観に優れた溶接可能な黒色アルミニウム板または黒色アルミ

14

ニウム合金板に関する。

【従来の技術】 アルミニウム合金板は、鋼板と比較した場合、

— 軽量である (比重が小さい)

— 加工が容易である

— 酸化皮膜が大気中で安定であるため耐食性に優れる等という特徴があり、従来、これらの特徴を生かして家電用機器、建材、装飾品等に幅広く使用されている。そして、その多くは表面に陽極処理等による着色皮膜を形成させ、着色アルミニウム合金板として使用されている。

【0002】 従来のアルミニウム合金板の着色方法は、陽極酸化法と化学発色法という2つの方法が主流となっている。このうち前者は、アルミニウム表面に生成される多孔質酸化皮膜自体の性能を、また、後者はアルミニウムの両性金属としての反応性をそれぞれ利用した着色法である。これらの着色方法を更に細かく分類すると、従来のアルミニウムの主な着色技術には、以下のようなものがある。(金属材料 第7巻 第11号「アルミニウムの着色」、近畿アルミニウム表面処理研究会、1988年5月「アルミニウムの陽極酸化概論」等)

【0003】 (1) 陽極酸化処理法

(a) 自然発色法

硫酸浴、シュウ酸浴、クロム酸浴、スルホン酸浴、またはこれらの混合浴、若しくはアルカリ浴中で数分～数時間陽極酸化処理し、アルミニウム合金の種類と電解条件 (電解液組成、電流の種類、浴温度、電解時間、電流密度、電解電圧等) の組み合わせで各種黒色皮膜を形成する方法

30 (b) 陽極酸化皮膜の染色法

陽極酸化皮膜を形成した後、約  $60^\circ\text{C}$  の染料溶液中で数分～数十分浸漬処理し、多孔質皮膜を染色する方法

(c) 陽極酸化皮膜を金属塩溶液中等で浸漬処理又は交流電解処理する方法

陽極酸化皮膜を形成した後、金属塩溶液中で浸漬処理または交流電解処理し、孔内に金属塩または金属酸化物を沈着させて黒色化する方法

(2) 化学着色法

40 黒色化処理の例としては、炭酸ソーダとクロム酸ソーダを含む水溶液中で  $90 \sim 100^\circ\text{C}$ 、 $3 \sim 5$  分の条件で浸漬処理した後、過マンガン酸カリを主成分とする水溶液中で  $80^\circ\text{C}$ 、 $10$  分程度の条件で浸漬処理する方法がある。

【0004】 しかしながら、これらの従来技術には以下のような問題点がある。すなわち、陽極酸化処理法、化学着色法はともに、

— 処理時間が数分～数時間と長いため、ストリップによる連続生産が不可能であること

— 黒色化処理の際に浴中に溶解するアルミニウムイオンの除去が必要であること

50

— 黑色皮膜の色合わせのための浴管理に高度の技術を要すること

— 黑色化処理温度が数十度以上と高いためにエネルギー的にコストが高いこと

— 電解の際の発熱を除去する冷却設備が必要なこと等の問題がある。

【0005】また、陽極酸化処理法では、黑色化処理の後に酸化皮膜孔内の染料や金属塩を封じ込めるための封孔処理を行う必要があるため、処理が多工程となるという難点がある。このように従来の陽極酸化処理法、化学着色法には多くの問題があり、ストリップの連続処理による黑色アルミニウム合金板の大量生産には技術的、コスト的に不向きである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】これに対し、アルミニウム合金板の表面に黑色の塗装をする方法があるが、従来行われている黑色塗装では、アルミニウム合金板に十分な黑色性を付与するためには通常10 $\mu$ m以上の膜厚が必要であり、このような膜厚ではスポット溶接が不可能であるという問題がある。すなわち、黑色塗装に用いられる黑色付与剤は、ほとんどがカーボンブラックと呼ばれる黑色顔料であるが、このような黑色顔料が用いられた黑色皮膜は、スポット溶接が可能な膜厚(3 $\mu$ m以下)では隠蔽力が不十分であり、スケやムラのある外観となってしまう。したがって、黑色付与剤として黑色顔料を用いた従来の黑色皮膜は、溶接可能な範囲の膜厚では十分な黑色性を得ることが不可能であった。

【0007】本発明は、このような従来の問題に鑑みなされたもので、その目的はスポット溶接可能な薄い膜厚(3 $\mu$ m以下)でも優れた黑色性を有する黑色皮膜をもつ黑色アルミニウム板または黑色アルミニウム合金板を提供することにある。また、本発明の他の目的は、優れた黑色性のみならず、耐食性、密着性、加工性にも優れた黑色アルミニウム板または黑色アルミニウム合金板を提供することにある。

【課題を解決するための手段】本発明は特定の基体樹脂と特定の錯化合物とを所定の配合比で配合した組成物からなる黑色皮膜を、所定の範囲内の膜厚で形成することにより、溶接可能な膜厚でも優れた黑色性が得られることを見出し、なされたものである。すなわち、本発明の黑色アルミニウム板または黑色アルミニウム合金板は次のような構成を有する。

【0008】〔1〕アルミニウム板またはアルミニウム合金板の表面に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂100重量部に対して、黑色付与剤として下記的一般構造式(1)で表される錯化合物の2種以上、または下記一般構造式(1)で表される錯化合物の1種若しくは2種以上と下記一般構造式(2)で表される錯化合物の1種若しくは2種以上を、合計量で1~200重量部配合してなる膜厚0.3~3.0 $\mu$ mの黑色皮膜を

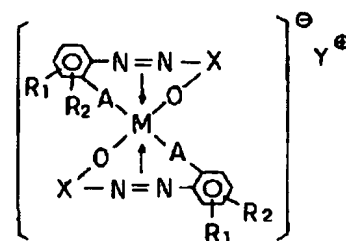
(9)

特開平7-32540

16

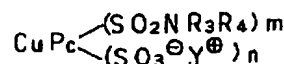
有する意匠性に優れた溶接可能な黑色アルミニウム板または黑色アルミニウム合金板。

【化65】



..... (1)

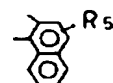
【化66】



..... (2)

〔一般式(1)中、Aは-O-または-COO-を表し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>はそれぞれ独立してH、Cl、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>を表し、Xは、

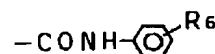
【化67】



..... (3)

{(3)式中R<sub>5</sub>はH、

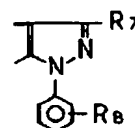
【化68】



(R<sub>6</sub>はH、CH<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、OCH<sub>3</sub>、Clを表す。)を表す。アゾ基はナフタリン環の1位に結合している。}

または、

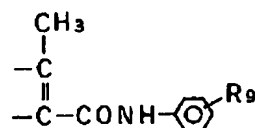
【化69】



..... (4)

((4)式中R<sub>7</sub>はH、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>を表し、R<sub>8</sub>はH、Cl、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>を表す。アゾ基はピラゾール環の4位に結合している。)または、

【化70】



..... (5)

((5)式中R<sub>9</sub>はH、Cl、NO<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>を表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。)を表し、MはCr、Co、Fe原子を表し、

【化71】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。一般式(2)中、CuPcは銅フタロシアニン残基を表し、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>はそれぞれ独立してH、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>のアルキル基、置換アルキル基を表し、

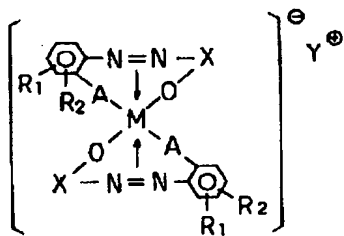
【化72】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。mは0~3の整数、nは1~4の整数を表し、mとnの合計は2、3または4である。]

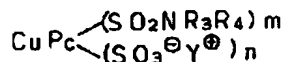
【0009】〔2〕 アルミニウム板またはアルミニウム合金板の表面に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂100重量部に対して、黒色付与剤として下記の一般構造式(1)で表される錯化合物の2種以上、または下記一般構造式(1)で表される錯化合物の1種若しくは2種以上と下記一般構造式(2)で表される錯化合物の1種若しくは2種以上を、合計量で1~200重量部、さらに固形潤滑剤を1~100重量部配合してなる膜厚0.3~3.0μmの黒色皮膜を有する意匠性に優れた溶接可能な黒色アルミニウム板または黒色アルミニウム合金板。

【化73】



..... (1)

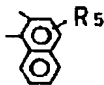
【化74】



..... (2)

〔一般式(1)中、Aは-O-または-COO-を表し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>はそれぞれ独立してH、C<sub>1</sub>、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>を表し、Xは、

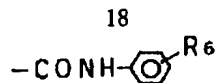
【化75】



..... (3)

{ (3) 式中R<sub>5</sub>はH、

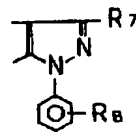
【化76】



(R<sub>6</sub>はH、CH<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、OCH<sub>3</sub>、Clを表す。)を表す。アゾ基はナフタリン環の1位に結合している。}

または、

【化77】

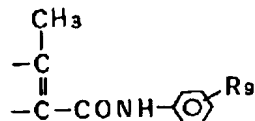


10

..... (4)

((4) 式中R<sub>7</sub>はH、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>を表し、R<sub>8</sub>はH、Cl、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>を表す。アゾ基はピラゾール環の4位に結合している。) または、

【化78】



20

..... (5)

((5) 式中R<sub>9</sub>はH、Cl、NO<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>を表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。)を表し、MはCr、Co、Fe原子を表し、

【化79】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。一般式(2)中、CuPcは銅フタロシアニン残基を表し、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>はそれぞれ独立してH、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>のアルキル基、置換アルキル基を表し、

【化80】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。mは0~3の整数、nは1~4の整数を表し、mとnの合計は2、3または4である。]

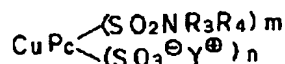
【0010】〔3〕 アルミニウム板またはアルミニウム合金板の表面に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂100重量部に対して、黒色付与剤として下記の一般構造式(1)で表される錯化合物の2種以上、または下記一般構造式(1)で表される錯化合物の1種若しくは2種以上と下記一般構造式(2)で表される錯化合物の1種若しくは2種以上を、合計量で1~200重量部、さらに粒子状防錆顔料を1~100重量部配合してなる膜厚0.3~3.0μmの黒色皮膜を有する意匠

50

性に優れた溶接可能な黒色アルミニウム板または黒色アルミニウム合金板。

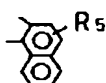
$$\left[ \begin{array}{c} \text{R}_1 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N}=\text{N} \text{---} \text{X} \\ \quad \quad \quad \downarrow \quad \quad \quad \uparrow \\ \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \downarrow \quad \quad \quad \uparrow \\ \quad \quad \quad \text{M} \\ \quad \quad \quad \uparrow \quad \quad \quad \downarrow \\ \text{X} \text{---} \text{N}=\text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{R}_2 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \uparrow \quad \quad \quad \downarrow \\ \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \uparrow \quad \quad \quad \downarrow \\ \text{R}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N}=\text{N} \text{---} \text{X} \end{array} \right]^\ominus \text{Y}^\oplus$$

【化 8 2】



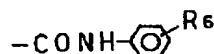
〔一般式（１）中、Ａは－Ｏ－または－ＣＯＯ－を表し、 $R_1$ 、 $R_2$ はそれぞれ独立して $H$ 、 $Cl$ 、 $NO_2$ 、 $SO_2NH_2$ 、 $CH_3$ を表し、 $X$ は、

【化 8 3】



{ (3) 式中  $R_5$  は H、

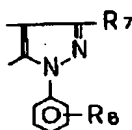
【化 8 4】



(R<sub>6</sub>はH、CH<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、OCH<sub>3</sub>、Clを表す。)を  
表す。アゾ基はナフタリン環の1位に結合している。}

または、

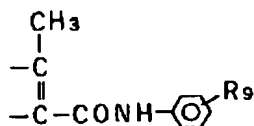
【化 8 5】



..... (4)

(4) 式中 $R_7$ は $H$ 、 $CH_3$ 、 $C_2H_5$ を表し、 $R_8$ は $H$ 、 $Cl$ 、 $NO_2$ 、 $SO_2NH_2$ 、 $CH_3$ を表す。アゾ基はピラゾール環の4位に結合している。) または、

【化 8 6】



..... (5)

(5) 式中R<sub>9</sub>はH、Cl、NO<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>を表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。)を表し、MはCr、Co、Fe原子を表し、

【化 8 7】

 $\gamma^+$ 

は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。一般式(2)中、CuPcは銅フタロシアニン残基を表し、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>はそれぞれ独立してH、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>のアルキル基、置換アルキル基を表し、

【化 8 8】

10



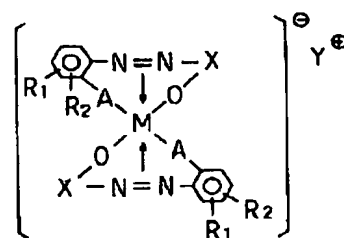
は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。mは0～3の整数、nは1～4の整数を表し、mとnの合計は2、3または4である。1

20

【0011】〔4〕 アルミニウム板またはアルミニウム合金板の表面に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂100重量部に対して、黒色付与剤として下記の一般構造式(1)で表される錯化合物の2種以上、または下記一般構造式(1)で表される錯化合物の1種若しくは2種以上と下記一般構造式(2)で表される錯化合物の1種若しくは2種以上を、合計量で1~200重量部、さらに固形潤滑剤を1~100重量部、粒子状防錆顔料を1~100重量部配合してなる膜厚0.3~3.0 $\mu$ mの黒色皮膜を有する意匠性に優れた溶接可能な黒色アルミニウム板または黒色アルミニウム合金板。

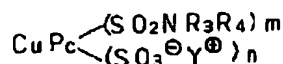
【化 8 9】

**30**



..... (1)

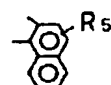
【化 9 0】



40 ..... (2)

〔一般式(1)中、Aは—O—または—COO—を表し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>はそれぞれ独立してH、Cl、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>を表し、Xは、

【化 9 1】

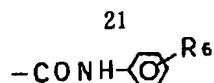


..... (3)

{ (3) 式中  $R_5$  は H、

50

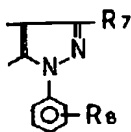
【化 9 2】



( $\text{R}_6$ はH、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{OCH}_3$ 、 $\text{Cl}$ を表す。)を  
表す。アゾ基はナフタリン環の1位に結合している。}

または、

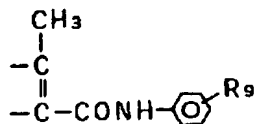
【化93】



..... (4)

( (4) 式中 $\text{R}_7$ はH、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$ を表し、 $\text{R}_8$ は  
H、 $\text{Cl}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{SO}_2\text{NH}_2$ 、 $\text{CH}_3$ を表す。アゾ基は  
ピラゾール環の4位に結合している。) または、

【化94】



..... (5)

( (5) 式中 $\text{R}_9$ はH、 $\text{Cl}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$ を  
表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。) を  
表し、 $\text{M}$ は $\text{Cr}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Fe}$ 原子を表し、

【化95】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオ  
ン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アン  
モニウムイオンを表す。一般式 (2) 中、 $\text{CuPc}$ は銅  
フタロシアニン残基を表し、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ はそれぞれ独立し  
てH、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ のアルキル基、置換アルキル基を表  
し、

【化96】



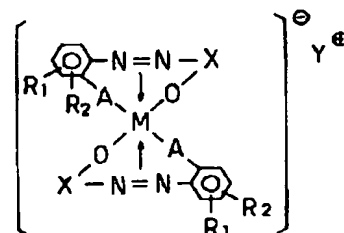
は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオ  
ン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アン  
モニウムイオンを表す。 $m$ は0~3の整数、 $n$ は1~4  
の整数を表し、 $m$ と $n$ の合計は2、3または4であ  
る。]

【0012】〔5〕 アルミニウム板またはアルミニウ  
ム合金板の表面にクロム付着量 (金属クロム換算) 1~  
200mg/m<sup>2</sup>のクロメート皮膜を有し、該クロメー  
ト皮膜の上部に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基  
体樹脂100重量部に対して、黒色付与剤として下記の  
一般構造式 (1) で表される錯化合物の2種以上、また  
は下記一般構造式 (1) で表される錯化合物の1種若し  
くは2種以上と下記一般構造式 (2) で表される錯化合  
物の1種若しくは2種以上を、合計量で1~200重量

22

部配合してなる膜厚0.3~3.0μmの黒色皮膜を有  
する意匠性に優れた溶接可能な黒色アルミニウム板また  
は黒色アルミニウム合金板。

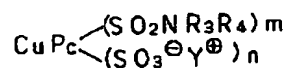
【化97】



10

..... (1)

【化98】

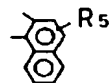


..... (2)

[一般式 (1) 中、 $\text{A}$ は $-\text{O}-$ または $-\text{COO}-$ を表  
し、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ はそれぞれ独立してH、 $\text{Cl}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{S}$   
 $\text{O}_2\text{NH}_2$ 、 $\text{CH}_3$ を表し、 $\text{X}$ は、

20

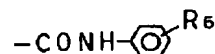
【化99】



..... (3)

{ (3) 式中 $\text{R}_5$ はH、

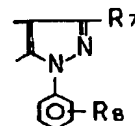
【化100】



30

( $\text{R}_6$ はH、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{OCH}_3$ 、 $\text{Cl}$ を表す。)を  
表す。アゾ基はナフタリン環の1位に結合している。}

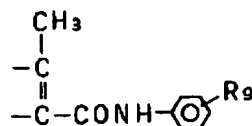
【化101】



..... (4)

( (4) 式中 $\text{R}_7$ はH、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$ を表し、 $\text{R}_8$ は  
H、 $\text{Cl}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{SO}_2\text{NH}_2$ 、 $\text{CH}_3$ を表す。アゾ基は  
ピラゾール環の4位に結合している。) または、

【化102】



..... (5)

( (5) 式中 $\text{R}_9$ はH、 $\text{Cl}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$ を  
表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。) を  
表し、 $\text{M}$ は $\text{Cr}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Fe}$ 原子を表し、

50

【化103】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。一般式(2)中、CuPcは銅フタロシアニン残基を表し、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>はそれぞれ独立してH、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>のアルキル基、置換アルキル基を表し、

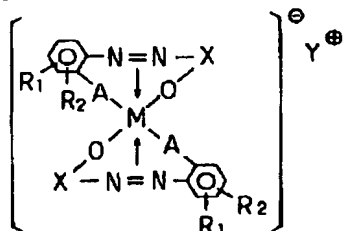
【化104】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。mは0~3の整数、nは1~4の整数を表し、mとnの合計は2、3または4である。]

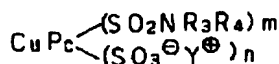
【0013】〔6〕 アルミニウム板またはアルミニウム合金板の表面にクロム付着量(金属クロム換算)1~200mg/m<sup>2</sup>のクロメート皮膜を有し、該クロメート皮膜の上部に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂100重量部に対して、黒色付与剤として下記の一般構造式(1)で表される錯化合物の2種以上、または下記一般構造式(1)で表される錯化合物の1種若しくは2種以上と下記一般構造式(2)で表される錯化合物の1種若しくは2種以上を、合計量で1~200重量部さらに固形潤滑剤を1~100重量部配合してなる膜厚0.3~3.0μmの黒色皮膜を有する意匠性に優れた溶接可能な黒色アルミニウム板または黒色アルミニウム合金板。

【化105】



..... (1)

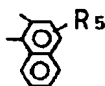
【化106】



..... (2)

〔一般式(1)中、Aは-O-または-COO-を表し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>はそれぞれ独立してH、C<sub>1</sub>、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>を表し、Xは、

【化107】



(13)

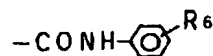
特開平7-32540

24

..... (3)

{(3)式中R<sub>5</sub>はH、

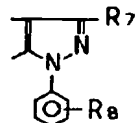
【化108】



(R<sub>6</sub>はH、CH<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、OCH<sub>3</sub>、Clを表す。)を表す。アゾ基はナフタリン環の1位に結合している。}

または、

【化109】

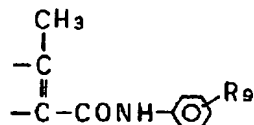


10

..... (4)

((4)式中R<sub>7</sub>はH、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>を表し、R<sub>8</sub>はH、Cl、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>を表す。アゾ基はピラゾール環の4位に結合している。)または、

【化110】



20

..... (5)

((5)式中R<sub>9</sub>はH、Cl、NO<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>を表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。)を表し、MはCr、Co、Fe原子を表し、

【化111】



30

は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。一般式(2)中、CuPcは銅フタロシアニン残基を表し、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>はそれぞれ独立してH、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>のアルキル基、置換アルキル基を表し、

【化112】



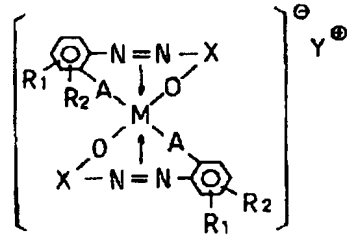
40 は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。mは0~3の整数、nは1~4の整数を表し、mとnの合計は2、3または4である。]

【0014】〔7〕 アルミニウム板またはアルミニウム合金板の表面にクロム付着量(金属クロム換算)1~200mg/m<sup>2</sup>のクロメート皮膜を有し、該クロメート皮膜の上部に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂100重量部に対して、黒色付与剤として下記の一般構造式(1)で表される錯化合物の2種以上、また

50

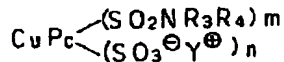
は下記一般構造式(1)で表される錯化合物の1種若しくは2種以上と下記一般構造式(2)で表される錯化合物の1種若しくは2種以上を、合計量で1~200重量部、さらに粒子状防錆顔料を1~100重量部配合してなる膜厚0.3~3.0μmの黑色皮膜を有する意匠性に優れた溶接可能な黑色アルミニウム板または黑色アルミニウム合金板。

【化113】



..... (1)

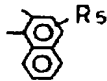
【化114】



..... (2)

〔一般式(1)中、Aは-O-または-COO-を表し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>はそれぞれ独立してH、Cl、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>を表し、Xは、

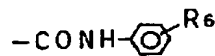
【化115】



..... (3)

{(3)式中R<sub>5</sub>はH、

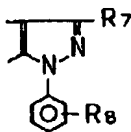
【化116】



(R<sub>6</sub>はH、CH<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、OCH<sub>3</sub>、Clを表す。)を表す。アゾ基はナフタリン環の1位に結合している。}

または、

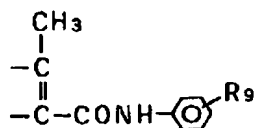
【化117】



..... (4)

((4)式中R<sub>7</sub>はH、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>を表し、R<sub>8</sub>はH、Cl、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>を表す。アゾ基はピラゾール環の4位に結合している。)または、

【化118】



..... (5)

((5)式中R<sub>9</sub>はH、Cl、NO<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>を表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。)を表し、MはCr、Co、Fe原子を表し、

【化119】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。一般式(2)中、CuPcは銅フタロシアニン残基を表し、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>はそれぞれ独立してH、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>のアルキル基、置換アルキル基を表し、

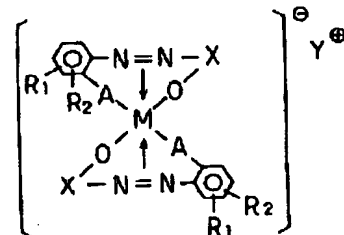
【化120】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。mは0~3の整数、nは1~4の整数を表し、mとnの合計は2、3または4である。]

【0015】〔8〕アルミニウム板またはアルミニウム合金板の表面にクロム付着量(金属クロム換算)1~200mg/m<sup>2</sup>のクロメート皮膜を有し、該クロメート皮膜の上部に、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、この基体樹脂100重量部に対して、黑色付与剤として下記の一般構造式(1)で表される錯化合物の2種以上、または下記一般構造式(1)で表される錯化合物の1種若しくは2種以上と下記一般構造式(2)で表される錯化合物の1種若しくは2種以上を、合計量で1~200重量部、さらに固形潤滑剤を1~100重量部、粒子状防錆顔料を1~100重量部配合してなる膜厚0.3~3.0μmの黑色皮膜を有する意匠性に優れた溶接可能な黑色アルミニウム板または黑色アルミニウム合金板。

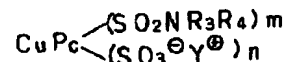
【化121】



40

..... (1)

【化122】



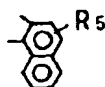
..... (2)

〔一般式(1)中、Aは-O-または-COO-を表し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>はそれぞれ独立してH、Cl、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>を表し、Xは、

50

27

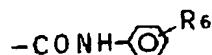
【化123】



..... (3)

{ (3) 式中R<sub>5</sub>はH、

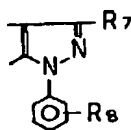
【化124】



(R<sub>6</sub>はH、CH<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、OCH<sub>3</sub>、Clを表す。)を  
表す。アゾ基はナフタリン環の1位に結合している。}

または、

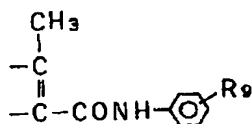
【化125】



..... (4)

((4) 式中R<sub>7</sub>はH、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>を表し、R<sub>8</sub>は  
H、Cl、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>を表す。アゾ基は  
ピラゾール環の4位に結合している。) または、

【化126】



..... (5)

((5) 式中R<sub>9</sub>はH、Cl、NO<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>を  
表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。) を  
表し、MはCr、Co、Fe原子を表し、

【化127】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、  
脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アン  
モニウムイオンを表す。一般式(2)中、CuPcは銅  
フタロシアニン残基を表し、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>はそれぞれ独立し  
てH、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>のアルキル基、置換アルキル基を表  
し、

【化128】



は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、  
脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アン  
モニウムイオンを表す。mは0~3の整数、nは1~4  
の整数を表し、mとnの合計は2、3または4であ  
る。]

【0016】〔9〕 上記〔2〕、〔4〕、〔6〕また  
は〔8〕の黒色アルミニウム板または黒色アルミニウム

28

合金板において、固形潤滑剤として、ポリオレフィンワ  
ックス等の炭化水素系化合物、フッ素樹脂系化合物、脂  
肪酸アミド系化合物、金属石けん類、二硫化モリブデン  
等の金属硫化物、グラファイト、フッ化黒鉛、窒化ホウ  
素、ポリアルキレングリコールの群の中から選ばれる1  
種または2種以上を含む意匠性に優れた溶接可能な黒色  
アルミニウム板または黒色アルミニウム合金板。

【0017】〔10〕 上記〔3〕、〔4〕、〔7〕、

〔8〕または〔9〕の黒色アルミニウム板または黒色アル

ミニウム合金板において、粒子状防錆顔料として、難  
溶性クロム化合物、シリカの群の中から選ばれる1種ま  
たは2種以上を含む意匠性に優れた溶接可能な黒色アル  
ミニウム板または黒色アルミニウム合金板。

【0018】〔11〕 上記〔1〕~〔10〕のいずれ  
かの黒色アルミニウム板または黒色アルミニウム合金板  
において、黒色皮膜表面の明度および色相が、ハンター  
L、a、b表色系でL≤25、a=-2~2、b=-  
2.5~2.5である意匠性に優れた溶接可能な黒色アル  
ミニウム板または黒色アルミニウム合金板。

20 【0019】

【作用】以下、本発明の詳細とその限定理由を説明す  
る。本発明の黒色アルミニウム板または黒色アルミニウ  
ム合金板は、アルミニウム板またはアルミニウム合金板  
を出発素材とし、その表面に必要なに応じてクロメート皮  
膜を形成させ、金属板面上または上記クロメート皮膜上  
に、熱硬化性樹脂をベースとし、これに特定の黒色染料  
を配合した組成物からなる黒色皮膜を有するものである。  
ここで、本発明における黒色染料とは、分子の化学  
構造上、同一種類の分子のみで黒色を呈するものと、分  
子の化学構造が異なる数種類の染料を混合することによ  
り黒色を呈するものを含むものである。

【0020】出発素材となるアルミニウム板としては、  
例えば、1100、1200、1050等の工業用純アル  
ミニウム板があり、またアルミニウム合金板として  
は、合金元素として銅、マンガン、珪素、マグネシウ  
ム、亜鉛、クロム、ニッケル等の1種以上を含有する、  
例えば、2002、2117、2036、2037、2  
038、3004、5052、5182、6009、6  
010、6015、6016、6111等のアルミニウ  
ム合金板がある。なお、一般には上記の工業用純アルミ  
ニウム板と狭義のアルミニウム合金板を含めて「アルミ  
ニウム合金板」と呼称されており、したがって以下の説  
明においても、便宜上、アルミニウム合金板という場  
合、同様の意味を有するものとする。

【0021】アルミニウム合金板の表面には、密着性、  
耐食性向上を目的として、必要に応じてクロム酸処理に  
よるクロメート皮膜が形成される。本発明の黒色アルミ  
ニウム合金板では、このクロメート皮膜と後述するよう  
な特定の黒色付与剤を含む黒色皮膜との組み合わせによ  
り、極めて優れた耐食性が得られる。このクロメート皮

50



膜は、クロム付着量 (dry) として  $1 \sim 200 \text{ mg/m}^2$ 、好ましくは  $10 \sim 80 \text{ mg/m}^2$  (以上、金属クロム換算) とする。クロム付着量が  $200 \text{ mg/m}^2$  を超えると加工性、溶接性が劣化する傾向がある。クロメート皮膜には6価のCrが存在したほうが好ましい。6価Crイオンは補修作用があり、下地金属に傷がついた場合そこからの腐食を抑制する作用をする。

【0022】このような下地皮膜のためのクロメート処理は、反応型、塗布型、電解型等の公知のいずれの方法によってもよい。塗布型クロメート処理液は、部分的に還元されたクロム酸溶液を主成分とし、必要に応じこれに水分散性または水溶性のアクリル樹脂等の有機樹脂及び/又は粒径数 $\mu\text{m}$ ~数百 $\mu\text{m}$ のシリカ(コロイダルシリカ、フュームドシリカ)を含有せしめたものである。この場合、3価Crイオン/6価Crイオンの割合は  $1/1 \sim 1/3$ 、pHは  $1.5 \sim 4.0$  (より好ましくは  $2 \sim 3$ ) が好ましい。3価Crイオン/6価Crイオンの割合は一般の有機還元剤(例えば糖類、アルコール類等)や無機還元剤を使用して所定の割合に調節する。

【0023】また、塗布型クロメート処理としては、ロールコーター法、浸漬法、スプレー法等、いずれの方法を使用してもよい。塗布型クロメート処理では、クロメート処理後水洗することなく乾燥して皮膜を得る。このように水洗することなく乾燥するのは、通常行われる水洗では6価Crイオンが除去されるためであり、3価Crイオン/6価Crイオンの割合をそのまま安定して維持させ、上部に形成される樹脂皮膜により腐食環境下での6価Crイオンの過剰流出を抑制し、長期間に亘って効果的に不動態化作用を維持させ高耐食性能を得ることができる。

【0024】一方、電解型クロメート処理では、無水クロム酸と、硫酸、リン酸フッ化物またはハロゲン酸素酸等のアニオンの1種または2種以上を含有する浴で陰極電解処理を施し、水洗・乾燥して皮膜を形成せしめる。以上の2つの処理方式によるクロメート皮膜を比較すると、塗布型クロメートは電解型クロメートと比較して皮膜中に6価クロムを多く含有しているため耐食性が優れており、その上、後述するように加熱処理した場合、皮膜が緻密で且つ強固になるため、電解型クロメートに較べより耐食性が良好になる。一方、電解型クロメートは加熱処理の有無に拘らず皮膜の完成度が高いという長所があり、また、皮膜付着量コントロールが容易であるという利点がある。耐食性を考慮すると塗布型クロメートが最も望ましい。

【0025】次に黑色皮膜の成分について説明する。本発明における黑色皮膜は、熱硬化性樹脂を基体樹脂とし、これに黑色付与剤として特定の錯化合物を混合して配合するもので、これにより、

—溶接可能な薄い皮膜( $\sim 3 \mu\text{m}$ )で漆黒性のある黑色外観を有し、

—色調すなわち、赤み、青み等の色合いを任意に調整することができ、

—しかも指紋が目立ちにくい

という特性の黑色皮膜を得ることができる。

【0026】さらに、本発明では上記成分に加え、黑色皮膜の加工性向上を目的として固形潤滑剤を、また耐食性向上を目的として粒子状防錆顔料をそれぞれ含有させることができる。以下の説明において、黑色皮膜の黒色度は明度L値によって評価する。L値は、その値が小さいほど黒色度は良好であり、本発明における黑色皮膜の目標を  $L \leq 25$ 、望ましくは  $L \leq 20$ 、より望ましくは  $L \leq 15$  とする。なお、黑色皮膜の測色にはスガ試験機(株)製多光源分光光度計(型式MSC)を使用し、光源として標準光源C(JIS Z 8720-1983)を用いて、ハンターの色差L, a, b(JIS Z 8730-1980)を測定した(C光源2度視野を使用)。

【0027】黑色付与剤として必要とされる機能は、溶接可能な厚さ( $3 \mu\text{m}$ 以下)の皮膜において、十分な黒色度を示すことができるという点にある。しかも、その黑色付与剤を十分な黒色性を得られる混合比で基体樹脂に混合した場合に、黑色皮膜に必要とされる他の性能、例えば加工性、耐食性などに悪影響を及ぼすようなものがあってはならない。

【0028】従来、一般に用いられる着色剤としては顔料(無機顔料、有機顔料)がある。無機顔料の黑色付与剤としては、カーボンブラックが代表的であり、安価であることなどから、黑色付与剤の中でも最も多く使用され、目的に応じたグレードも数多く取揃えられている。しかしながらこのカーボンブラックは、通常の塗料のような数十 $\mu\text{m}$ の膜厚の場合と異なり、本発明が目標としているような厚さ $3 \mu\text{m}$ 以下の薄膜においては隠蔽力が十分でないため黒色度が不十分であり、しかも、導電性顔料であるために黑色皮膜が通電性を持ち、鋼板の耐食性が劣るため適当ではない。また、この他の黑色無機顔料、例えば酸化鉄、チタンブラック等も黒色度が十分でない。

【0029】また、黑色の有機顔料としてはアニリンブラックが代表的であるが、これもやはり隠蔽力が劣るために、十分な黒色性を得ることはできない。その他の黑色有機顔料としてペリレンブラックがあるが、これも同様に十分な黒色度を得ることができない。また、上述のような無機顔料および有機顔料を2種類以上組み合わせた場合においても、やはり黒色度は十分ではない。

【0030】そこで、本発明者らは、以下の機能を有する黑色付与剤を見出すべく検討を行った。

(1) 基体樹脂(熱硬化性樹脂)および溶媒(水系、有機溶剤系を問わず)への溶解または分散が可能であること。

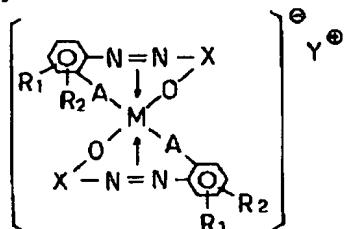
(2) 形成された黑色皮膜が、溶接可能な薄い厚さ( $\sim 3 \mu\text{m}$ )においても十分な黒色度を有すること。

(3) 様々な光源に照らされる家電、事務機器等の材料として使用する場合でも、色が劣化しないこと。すなわち、良好な耐光堅牢性を有すること。

であり、最低これら3つの機能をすべて満たす黒色付与剤でなければならない。さらに、家電用事務機器、OA機器等の高意匠性への要求に対応すべく、黒色皮膜の外観の色調を任意に制御でき、上記機器類の外板にも適用できる用途の広い黒色アルミニウム合金板を得るという観点からも検討を行った。

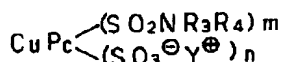
【0031】その結果、下記一般構造式(1)で表される錯化合物の2種以上、または下記一般構造式(1)で表される錯化合物の1種若しくは2種以上と下記一般構造式(2)で表される錯化合物の1種若しくは2種以上を配合して使用することにより、上記の機能を総て満足する黒色アルミニウム合金板が得られることを見出した。

【化129】



..... (1)

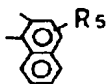
【化130】



..... (2)

【一般式(1)中、Aは-O-または-COO-を表し、R1、R2はそれぞれ独立してH、Cl、NO2、SO2NH2、CH3を表し、Xは、

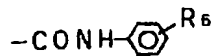
【化131】



..... (3)

{(3)式中R5はH、

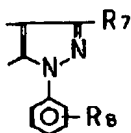
【化132】



(R6はH、CH3、NO2、OCH3、Clを表す。)を表す。アゾ基はナフタリン環の1位に結合している。}

または、

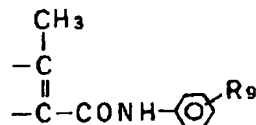
【化133】



..... (4)

((4)式中R7はH、CH3、C2H5を表し、R8はH、Cl、NO2、SO2NH2、CH3を表す。アゾ基はピラゾール環の4位に結合している。)または、

【化134】



10 ..... (5)

((5)式中R9はH、Cl、NO2、CH3、C2H5を表す。アゾ基はカルボニル基の隣に結合している。)を表し、MはCr、Co、Fe原子を表し、

【化135】



20

は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。一般式(2)中、CuPcは銅フタロシアニン残基を表し、R3、R4はそれぞれ独立してH、C1~C12のアルキル基、置換アルキル基を表し、

【化136】



30

は水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムイオンを表す。mは0~3の整数、nは1~4の整数を表し、mとnの合計は2、3または4である。]

40

【0032】一般構造式(1)の錯化合物に用いられるジアゾ成分としては、例えば、3-クロロ-2-アミノフェノール、4-クロロ-2-アミノフェノール、3,5-ジクロロ-2-アミノフェノール、4,6-ジクロロ-2-アミノフェノール、3,4,6-トリクロロ-2-アミノフェノール、4-ニトロ-2-アミノフェノール、5-ニトロ-2-アミノフェノール、6-クロロ-4-ニトロ-2-アミノフェノール、4-クロロ-5-ニトロ-2-アミノフェノール、4-クロロ-6-ニトロ-2-アミノフェノール、4-メチル-2-アミノフェノール、4,5-ジメチル-2-アミノフェノール、4-メチル-5-ニトロ-2-アミノフェノール、4,6-ジニトロ-2-アミノフェノール、4-アミノスルホニル-2-アミノフェノール、2-アミノ安息香酸、3-クロロ-2-アミノ安息香酸、4-クロロ-2-アミノ安息香酸、5-クロロ-2-アミノ安息香酸、4-ニトロ-2-アミノ安息香酸、4-クロロ-5-ニトロ-2-アミノ安息香酸等があげられる。

50

【0033】また、一般構造式(1)の錯化合物に用いられるカップリング成分としては、例えば、2-ヒドロ

33

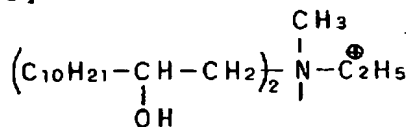
キシナフタレン、2-ヒドロキシ-3-フェニルカルバモイルナフタレン、2-ヒドロキシ-3-(2-メチルフェニル)カルバモイルナフタレン、2-ヒドロキシ-3-(4-クロロフェニル)カルバモイルナフタレン、2-ヒドロキシ-3-(4-メトキシフェニル)カルバモイルナフタレン、2-ヒドロキシ-3-(3-ニトロフェニル)カルバモイルナフタレン、或いは、1-フェニル-3-メチルピラゾロン、1-フェニル-3-エチルピラゾロン、1-(4-クロロフェニル)-3-メチルピラゾロン、1-(4-メチルフェニル)-3-メチルピラゾロン、1-(4-ニトロフェニル)-3-メチルピラゾロン、1-(4-アミノスルホニルフェニル)-3-メチルピラゾロン、或いは、アセト酢酸アニリド、アセト酢酸-4-クロロアニリド、アセト酢酸-4-メチルアニリド、アセト酢酸-2-ニトロアニリド、アセト酢酸-4-エチルアニリド等が挙げられる。

【0034】一般構造式(1)、(2)中の  
【化137】

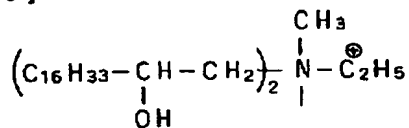


で表される脂肪族アンモニウムイオン、置換された脂肪族アンモニウムの例としては、例えば、次のようなものを挙げることができる。

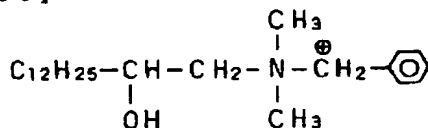
【0035】  
【化138】



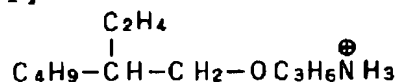
【0036】  
【化139】



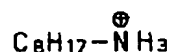
【0037】  
【化140】



【0038】  
【化141】

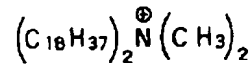


【0039】  
【化142】

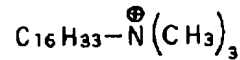


34

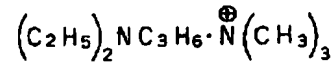
【0040】  
【化143】



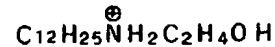
【0041】  
【化144】



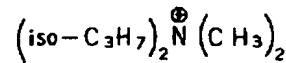
10 【0042】  
【化145】



【0043】  
【化146】



【0044】  
【化147】



20

【0045】このような特定の錯化合物を黒色付与剤として配合した場合の特徴を以下に述べる。まず、黒色皮膜の厚さが3μm以下の薄い皮膜でも、黒色性に優れ、ムラがなく均一で、しかも光沢のある外観を付与することが可能となる。これは、黒色顔料の場合、薄い皮膜中では顔料どうしの接触・凝集によって十分な隠蔽性が得られず、ムラになったり、光沢のない外観性の悪い皮膜になってしまうのに対して、この錯化合物の場合には、その化学構造特有の性質から、400nm~700nm

30

の可視光領域の電磁波に対して優れた吸収特性を持つために黒色性に優れ、さらに、薄い樹脂皮膜中で分子レベルの非常に細かい状態で均一に溶解(または分散)できるため、ムラのない均一な皮膜が形成できる、というこの特定の錯化合物特有の性質によるものである。

40

【0046】次に、形成された黒色皮膜は、家電用事務機器、OA機器等のアルミニウム合金板として室内照明などの様々な光源に照らされた場合にも、色が劣化することがない。これは、この特定の錯化合物が、光源から受ける光のエネルギーによって励起されても、何ら変化することがないという極めて安定な化学構造によるものである。

【0047】さらに、形成された黒色皮膜は、先に述べた黒色顔料を黒色付与剤として配合するよりも、さらには、無添加のクリアー皮膜よりも良好な耐食性を有する。これは、薄い皮膜中に黒色顔料をある濃度以上に添加すると顔料粒子が接触して凝集するためにその隙間から水やイオンの透過が促進される等の理由から、耐食性が低下してしまうのに対し、この非導電性の特定の錯化合物は、分子レベルの非常に細かい状態で皮膜中に均一に分散(溶解)され、水やイオンの透過を促進すること

50

がなく、むしろ防食効果を向上する機能を有するためである。

【0048】そして、このような黒色皮膜を先に述べたクロメート皮膜の表面に形成することにより、クロメート皮膜の防食作用と黒色皮膜の両方の相乗効果による優れた耐食性を有する。また、黒色皮膜をロールコーター等の塗布処理によって形成させることができるので、従来のエッチング処理や陽極処理等の処理液との反応による黒色化とは異なり、めっきの溶解が生じないことから、処理液の劣化という従来技術の欠点を克服することが可能となる。以上のように、本発明において、黒色付与剤として特定の錯化合物を見出したことにより、優れた機能を持つ従来にない黒色皮膜を形成することが可能となった。

【0049】本発明の黒色アルミニウム合金板が有する黒色皮膜は、熱硬化性樹脂および特定の錯化合物からなり、さらに、必要に応じて固形潤滑剤、粒子状防錆顔料を配合したものであるが、この黒色アルミニウム合金板の外観は、これらの各構成成分の種類および組成と黒色皮膜の膜厚によって決まる。この黒色アルミニウム合金板が上述した機器類のシャーシや外板等の用途にも通用する意匠性の高い外観であるためには、

―黒色皮膜の黒色度が十分であり、且つ赤み、青みが少ない色調であること

―家電製品の組み立て工程の際、人間の手によって触れられた時でも指紋が目立ちにくいこと

が好ましく、これを満足する条件として、黒色皮膜表面の明度および色相がハンターの表色系 L, a, b で、 $L \leq 25$  (望ましくは  $L \leq 20$ 、さらに望ましくは  $L \leq 15$ )

$-2 \leq a \leq 2$  (望ましくは  $-1.5 \leq a \leq 1.5$ 、さらに望ましくは  $1 \leq a \leq 1$ )

$-2.5 \leq b \leq 2.5$  (望ましくは  $-2.0 \leq b \leq 1$ 、さらに望ましくは  $-1.5 \leq b \leq 0.5$ )

であることが好ましい。

【0050】上述した一般構造式(1)で表わされる錯化合物としては、黒色の他に黄、赤、橙の色彩のものを合成することができ、また、一般構造式(2)で表わされる錯化合物は主として青色の色彩を持つ。本発明は、上記一般構造式(1)で表わされる錯化合物の2種以上を混合し、または一般構造式(1)で表わされる錯化合物の1種若しくは2種以上と一般構造式(2)で表わされる錯化合物の1種若しくは2種以上を混合し、黒色付与剤として用いる。したがって、黒色皮膜に黒色付与剤として含まれる錯化合物には以下の組み合わせがある。

【0051】―一般構造式(1)で表わされる黒色錯化合物と一般構造式(1)で表わされる黒色以外の1種または2種以上の錯化合物との混合

―一般構造式(1)で表わされる黒色以外の複数種の錯化合物の混合

―一般構造式(1)で表わされる黒色錯化合物と一般構造式(2)で表わされる1種または2種以上の錯化合物との混合

―一般構造式(1)で表わされる黒色錯化合物と、一般構造式(1)で表わされる黒色以外の1種または2種以上の錯化合物と、一般構造式(2)で表わされる1種または2種以上の錯化合物との混合

―一般構造式(1)で表わされる黒色以外の複数種の錯化合物と一般構造式(2)で表わされる1種または2種以上の錯化合物との混合

これらの組み合わせと錯化合物の種類、配合量を適宜選択することにより、所望の色調の黒色皮膜を得ることができる。

【0052】次に、本発明の黒色皮膜において、基体樹脂100重量部に対する黒色付与剤の配合比は、1~200重量部、望ましくは4~120重量部とする。1重量部未満では黒色錯化合物の着色効果が乏しく、また、200重量部を超えると非経済的であるのみならず、未溶解の錯化合物が残存する。また、黒色皮膜の厚さは0.3~3.0 $\mu$ m、望ましくは0.7~2.5 $\mu$ mとする。膜厚が0.3 $\mu$ m未満では黒色錯化合物の着色効果が乏しく、一方、2.5 $\mu$ mを超えるとスポット溶接性が低下し、特に3.0 $\mu$ mを超えると溶接性が著しく低下する。図1は黒色皮膜の膜厚とスポット溶接性との関係を示している。

【0053】本発明の黒色アルミニウム合金板の黒色皮膜の基体樹脂は熱硬化性樹脂である。基体樹脂をこのような樹脂に規定したのは、熱可塑性樹脂を使用した場合、形成された黒色皮膜の耐傷付性に問題が生じるからである。熱硬化性樹脂としては、例えば、アクリル系共重合体樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、ポリブタジエン樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、フッ素樹脂、およびこれら樹脂の2種以上の混合物、他のモノマーとの付加縮合物若しくは他の樹脂による変性誘導体などが挙げられる。これらのうち、アクリル系共重合体樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、フッ素樹脂、アクリルシリコン樹脂などが好適である。

【0054】上記アクリル系共重合体は、通常の不飽和エチレン性単量体を用い、溶液重合法、エマルジョン重合法または懸濁重合法等によって合成される樹脂類であって、メタクリレート系、アクリルニトリル、スチレン、アクリル酸、アクリルアミド、ビニルトルエン等の硬質の単量体を必須成分とし、これに樹脂の硬さ、柔軟性、架橋性を付与する目的で不飽和ビニル単量体を適宜配合することによって得られる。また、この樹脂を他のアルキド樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などによって変性させた樹脂とすることもできる。また、アルキド樹脂は、通常の合成方法によって得られる公知のものを使用することができ、例えば、油変性アルキド樹脂、ロジン変性アルキド樹脂、フェノール変性アルキド樹脂

脂、スチレン化アルキド樹脂、シリコン変性アルキド樹脂、アクリル変性アルキド樹脂、オイルフリーアルキド樹脂（ポリエステル樹脂）などを挙げることができる。

【0055】エポキシ樹脂としては、エピクロロヒドリン型、グリシジルエーテル型等のストレートエポキシ樹脂、脂肪酸変性エポキシ樹脂（エポキシエステル樹脂）、多塩基性酸変性エポキシ樹脂、アクリル樹脂変性エポキシ樹脂、アルキド（またはポリエステル）変性エポキシ樹脂、ポリブタジエン変性エポキシ樹脂、フェノール変性エポキシ樹脂、アミンもしくはポリアミン変性エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂などが用いられる。フッ素樹脂としては、フルオロオレフィン系共重合体のものがあり、例えばモノマーとしてアルキルビニルエーテル、シンクロアルキルビニルエーテル、カルボン酸変性ビニルエステル、ヒドロキシアルキルアリルエーテル、テトラフルオロプロピルビニルエーテル等と、フッ素モノマー（フルオロオレフィン）との共重合体がある。これらフッ素樹脂を用いた場合、優れた耐候性を期待できる。

【0056】アクリルシリコン樹脂としては、主剤としてアクリル系共重合体の側鎖又は末端に加水分解性アルコキシシリル基を含み、さらに硬化剤を配合したものである。これらアクリルシリコン樹脂を用いた場合、優れた耐候性を期待できる。これらの樹脂に対して、公知の所定の硬化剤が用いられる。この硬化剤としては、例えば、メラミン、ブロックイソシアネート、尿素樹脂などがある。以上述べた本発明のアルミニウム合金板の黒色皮膜は、そのままで必要な特性を十分備えたものであるが、以下に述べる添加剤を添加することにより、より優れた特性が得られる。

【0057】まず、黒色皮膜に良好な自己潤滑性を付与するために、皮膜組成物に固形潤滑剤を加えることが望ましい。本発明に適用できる固形潤滑剤としては、以下のようなものがあげられる。

・炭化水素系滑剤類：例えば、天然のパラフィン、合成パラフィン、マイクロワックス、ポリエチレンワックス、塩素化炭化水素等。

・フッ素樹脂：例えば、ポリフルオロエチレン樹脂、ポリフッ化ビニル樹脂、ポリ4フッ化エチレン樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂等。

・脂肪酸アミド系滑剤：例えば、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド、メチレンビスステアロアミド、エチレンビスステアロアミド、オレイン酸アミド、エシル酸アミド、アルキレンビス脂肪酸アミド等。

・金属石けん類：例えば、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸鉛、ラウリン酸カルシウム、パルミチン酸カルシウム等。

・金属硫化物類：二硫化モリブデン、二硫化タングステン。

・その他：グラファイト、フッ化黒鉛、窒化ホウ素、グ

リース、アルカリ金属硫酸塩等。

【0058】上記固形潤滑剤は、熱硬化性樹脂100重量部に対して、1～100重量部、好ましくは3～60重量部の範囲で配合する。配合量が10重量部未満、特に1重量部未満であると、固形潤滑剤添加による黒色皮膜の潤滑向上効果が乏しく、一方、60重量部超、特に100重量部超であると、硬化後の黒色皮膜の強度が低下し、皮膜の一部がプレス加工の型に付着するため適当でない。

10 【0059】基体樹脂と特定の錯化合物とからなる黒色皮膜組成物を塗布して得られた黒色皮膜は、下地アルミニウム合金板の防食効果および必要に応じて形成させたクロメート皮膜との相乗効果により十分な耐食性を有しているが、加工部における耐食性を一層向上させるために、黒色皮膜組成物中に防錆顔料を添加することができ、これによってより一層優れた耐食性が得られ、且つ黒色アルミニウム合金板の用途も広がるので好ましい。防錆顔料としては、難溶性クロム酸塩、シリカの中から選ばれる1種または2種以上が用いられる。難溶性クロム酸塩としては、クロム酸バリウム（ $\text{BaCrO}_4$ ）、クロム酸ストロンチウム（ $\text{SrCrO}_4$ ）、クロム酸鉛（ $\text{PbCrO}_4$ ）、クロム酸亜鉛（ $\text{ZnCrO}_4 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ ）、クロム酸カルシウム（ $\text{CaCrO}_4$ ）、クロム酸亜鉛カリウム（ $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{ZnO} \cdot 4\text{CrO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ）、クロム酸銀（ $\text{AgCrO}_4$ ）がある。

20 【0060】本発明で使用するシリカとしては、乾式シリカ（例えば、日本アエロジル（株）製のAEROSIL 130、AEROSIL 200、AEROSIL 300、AEROSIL 380、AEROSIL R 972、AEROSIL R 811、AEROSIL R 805、AEROSIL R 974等）、コロイダルシリカ（溶剤型の有機樹脂に対しては、例えば日産化学工業（株）製のMA-ST、IPA-ST、NBA-ST、IBA-ST、EG-ST、XBA-ST、ETC-ST、DMAC-ST等。水分散型・水溶性の有機樹脂には、例えば日産化学工業（株）のスノーテックス20、スノーテックスC、スノーテックスN、スノーテックスO、スノーテックスS等）、湿式シリカ・沈降法（例えば、徳山曹達（株）製T-32（S）、K-41、F-80）、湿式シリカ・ゲル法（例えば、富士デヴィソン化学（株）製サイロイド244、サイロイド150、サイロイド72、サイロイド65、SHIELDDEX等）などを使用することができる。また、上記のシリカを1種以上混合して使用することも可能である。

40 【0061】以上の防錆顔料を1種または2種以上、上記黒色皮膜組成物にその構成成分として配合する。防錆顔料の配合比は、熱硬化性樹脂100重量部に対して、1～100重量部、好ましくは3～60重量部の範囲とする。防錆顔料の配分比が1重量部未満では、防錆顔料を配合したことによる防錆効果が現れず、一方、100重量部を超えると、防錆顔料自体に黒色以外の黒色効果があるため、例えば黄色の難溶性クロム酸塩の場合に

は、黒色性を低下させてしまうという問題が生じる。また、上記固形潤滑剤と粒子状防錆顔料とを複合添加すれば、加工性、加工部の耐食性ともに優れた黒色皮膜を形成することが可能となる。その際、基体樹脂 100 重量部に対し、固形潤滑剤および粒子状防錆顔料は、それぞれ 1~100 重量部、好ましくは 3~60 重量部の範囲で添加される。

【0062】また、黒色の微妙な色調を好みに応じて調整するため、他の顔料（無機顔料、有機顔料）を添加してもよい。例えば、黒色無機顔料のカーボンブラック、グラファイト、アニリンブラック、ペリレンブラック、黒色酸化チタン等を添加することによって、光沢度を調整したり、漆黒度を増したりすることができる。以上の黒色皮膜は、その組成物を必要に応じて溶媒に希釈し、ロール絞り、ロールコーター、或いはエアナイフ等の方法により所定膜厚に塗布した後、板温 80~300℃

（好ましくは 120~250℃）で加熱硬化させることにより得られる。塗布方法および焼付方法は一般的な方法で行われ、特に制限はないが、本発明のアルミニウム合金板の製造では、鉄鋼メーカーが有する高耐食性表面処理鋼板を製造するためのコーティング設備がそのまま使用できるという大きなメリットがある。

#### 【0063】

【実施例】家電、事務機器用対応の黒色アルミニウム合金板として、【実施例 1】~【実施例 4】を以下に示す。これら実施例では、アルミニウム合金板をアルカリ脱脂後、水洗・乾燥し、これに必要なに応じて塗布型クロメート処理液をロールコーターで塗布し或いは電解クロメート処理を行い、次いで、黒色付与剤を添加した樹脂組成物をロールコーターで塗布した後、所定温度で加熱焼付けし、空冷した。

【0064】上記塗布型クロメート処理および電解クロメート処理の各条件は以下の通りである。

#### ・塗布型クロメート処理条件

3価 Cr イオン：6価 Cr イオン = 2：3、pH = 2.5（KOH で pH 調整）、固形分 20 g/l のクロメート処理液を常温ロールコーターにて塗布し、乾燥させた。

#### ・電解クロメート処理条件

CrO<sub>3</sub>：50 g/l、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>：0.5 g/l、浴温 50℃の浴により、電流密度 4.9 A/dm<sup>2</sup>、電解時間 20 秒で陰極電解処理し、水洗・乾燥した。

【0065】各実施例において用いたアルミニウム合金板、黒色皮膜成分である基体樹脂、固形潤滑剤、粒子状防錆顔料を表 1~表 4 に示す。なお、黒色皮膜形成用組成物は、各実施例に示す配合量で配合したもので、必要に応じて有機溶媒を添加して希釈し、ロールコーターでコーティングした。実施例に用いた錯化合物の合成方法の代表例として、実施例 1 の本発明例（1）及び（2）に用いた錯化合物の実験室における合成方法を以下に示

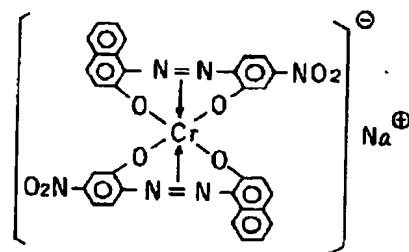
す。

【0066】〔実施例 1 の本発明例（1）で用いた錯化合物の合成例〕

―錯化合物（1-1）の合成例

【化 148】

10



#### ・中間化合物の合成

水 150 ml に 15.4 g の 5-ニトロ-2-アミノフェノールを仕込み、攪拌しながら 35% 塩酸 23.6 g を注加する。この溶液を 10℃以下に保ちながら、同溶液中に水 20 ml、亜硝酸ソーダ 7.2 g からなる水溶液を注加する。同温度でさらに 2 時間攪拌した後、過剰の亜硝酸をスルファミン酸で分解してジアゾニウム液を調整した。水 150 ml に 14.9 g の B-ナフトールを仕込み、攪拌しながらさらに苛性ソーダ 4 g と炭酸ソーダ 5.3 g を加え、カップラー液を調整する。このカップラー液中に碎氷を投入して 10℃以下に保ちつつ、先に調整したジアゾニウム液を注加し、カップリングを行う。カップリング終了後、濾別し、92 g の中間化合物を得た。

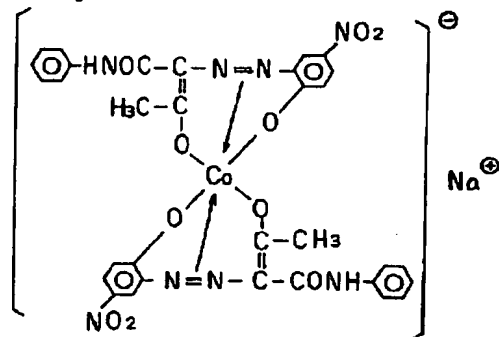
#### ・錯塩化反応

水 150 ml に上記中間化合物 92 g を分散し、これに 40% 硫酸クロム 29.5 g、サリチル酸 20 g 及び苛性ソーダで調整したサリチル酸クロム液を、pH 10~11 で加え 90~100℃で約 10 時間反応させ、冷却後、濾別、乾燥して目的物 35 g を得た。

【0067】―錯化合物（1-2）の合成例

【化 149】

40



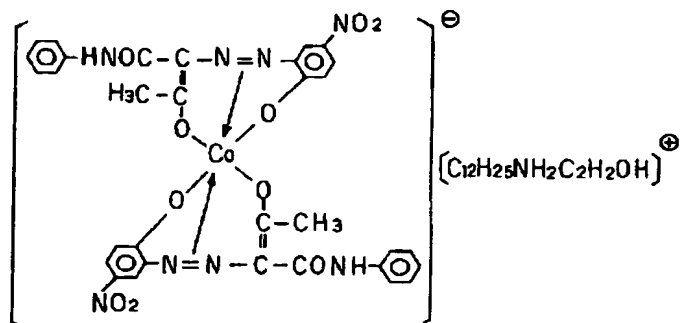
#### ・中間化合物の合成

水 150 ml に 15.4 g の 4-ニトロ-2-アミノフェノールを仕込み、攪拌しながら 35% 塩酸 23.6 g を注加する。この溶液を 10℃以下に冷却して、同溶液中に水 20 ml、亜硝酸ソーダ 7.2 g からなる水溶液

50

を注加する。同温度でさらに2時間攪拌した後、過剰の亜硝酸をスルファミン酸の添加により分解させジアゾニウム液を調整する。水150mlにアセトアセトアニリド17.8gを仕込み、48%苛性ソーダ9.2gと酢酸ソーダ10gを加え、攪拌溶解する。この中に碎水を加え10℃以下に保ちつつ、ジアゾニウム液を注加しカップリング反応を行う。カップリング終了後、濾別し、130gの中間化合物を得た。

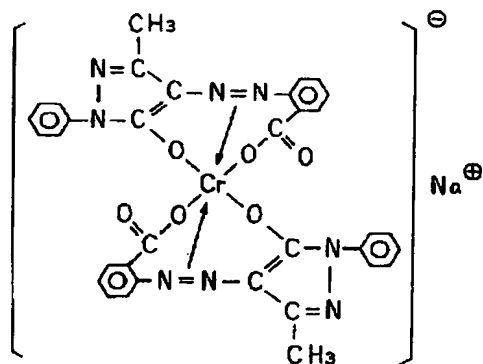
・錯塩化反応



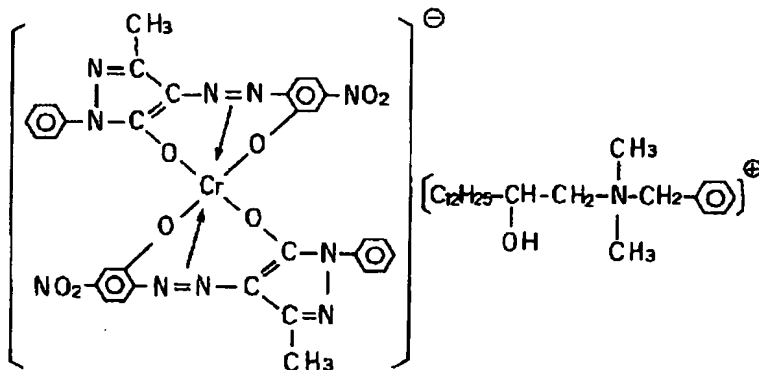
上記錯化合物(1-2)37.5gを水300mlに分散後、水100ml、35%塩酸5.7g、ドデシルエタノールアミン12.6gからなる水溶液を加え、pH6~7で60~70℃に加熱し2時間攪拌する。冷却後、濾別、乾燥し48gの対イオンを交換した目的物を得た。

【0069】錯化合物(2-2)の合成例

【化151】



・中間化合物の合成



水400mlに上記中間化合物を仕込み、塩化コバルト(6水塩)17.1gを仕込み48%苛性ソーダでpH9~10に調整し、90~100℃で3時間反応させた後、冷却、濾別、乾燥して目的物36gを得た。

【0068】実施例1の本発明例(2)で用いた錯化合物の合成例

錯化合物(2-1)の合成例

【化150】

水150mlにアントラニル酸16.6gを仕込み、攪拌しながら35%塩酸24.8gを注加する。この溶液を10℃以下に冷却して、同溶液中に水20ml、亜硝酸ソーダ7.2gからなる水溶液を注加する。同温度でさらに2時間攪拌した後、過剰の亜硝酸をスルファミン酸で分解してジアゾニウム液を調整する。水150mlに1-フェニル-3-メチルピラゾロン18.1gを仕込み、攪拌しながら48%苛性ソーダ9.2gと酢酸ソーダ13.6gを加え溶解する。この中に碎水を加え10℃以下に保ちつつ、ジアゾニウム液を注加しカップリング反応を行う。カップリング終了後、濾別し、中間化合物90gを得た。

・錯塩化反応

水150mlにウエット媒染90gを仕込み、これに錯化合物(1-1)の合成例で示したのと同量のサリチル酸クロム液を加え、90~100℃で20時間反応させ、冷却後、濾別、乾燥して目的物39gを得た。

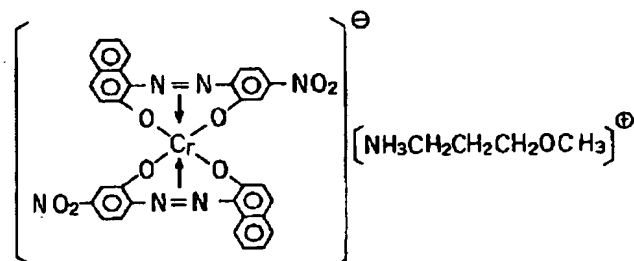
【0070】錯化合物(2-3)の合成例

【化152】

## ・中間化合物の合成

水 150 ml に 15.4 g の 5-ニトロ-2-アミノフェノールを仕込み、攪拌しながら 35% 塩酸 23.6 g を注加する。10℃以下に冷却しながら水 20 ml、亜硝酸ソーダ 7.2 g の水溶液を注加する。同温度でさらに 2 時間攪拌した後、過剰の亜硝酸をスルファミン酸の添加により分解させ、ジアゾニウム液を調整する。水 150 ml に 1-フェニル-3-メチルピラゾロン 18.1 g を仕込み、攪拌しながら 48% 苛性ソーダ 9.2 g、酢酸ソーダ 13.6 g を加え溶解する。この中に砕水を加え、10℃以下に保ちながらジアゾニウム液を注加しカップリング反応を行なう。反応終了後、濾別し中間化合物 (I) 90 g を得た。

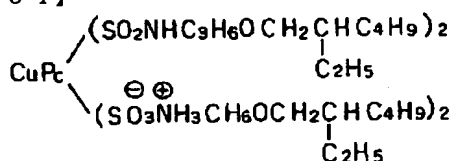
## ・錯塩化反応



錯化合物 (1-1) 37.5 g を水 300 ml に分散後、水 100 ml、35% 塩酸 5.7 g、3-メトキシプロピルアミン 12.6 g からなる水溶液を加え、pH 6~7 で 60~70℃ に加熱し 2 時間攪拌する。冷却後、濾別、乾燥し 48 g の対イオンを交換した目的物を得た。

## 【0072】錯化合物 (2-5) の合成例

【化 154】



クロルスルホン酸 182 g に 20~25℃ で銅フタロシアン 24 g を加え 110~140℃ で 4 時間反応し、80℃ まで冷却後、塩化チオニル 48.5 g を徐々に注加し 70~80℃ で 2 時間反応する。冷却後、食塩を含む氷水中に注加し、析出した結晶を濾別する。ウェットケーキを氷水に分散させ、炭酸ソーダで pH 4~5 に調整し、3-(2-エチルヘキシルオキシ)プロピルアミン 16.4 g を入れ、炭酸ソーダで pH 9 に調整後、暫く攪拌しスルホンアミド化を終了する。次いで苛性ソーダで pH を 12 に上げ 70~80℃ で 2 時間攪拌する。加水分解後、塩酸で鉍酢酸性にした後、3-(2-エチルヘキシルオキシ)プロピルアミン 16.4 g を加え 60℃ で 2 時間反応させる。冷却後、濾別、乾燥し 60 g の目的物を得た。

水 150 ml に中間化合物 (I) 90 g を仕込み、これに錯化合物 (1-1) の合成方法で示したのと同量のサリチル酸クロム液を加え、90~100℃ で 2 時間反応を行い、冷却後、濾別、乾燥させ、39 g の中間化合物 (II) を得た。

## ・アミン化

39 g の中間化合物 (II) を水 300 ml に分散後、N,N-ジメチル-N-ベンシル-2-ヒドロキシテトラデシルアンモニウムクロリド 20.2 g を加え pH 6~7 に調整し、60~70℃ で 2 時間反応した。冷却後、濾別、乾燥して目的物 56 g を得た。

## 【0071】錯化合物 (2-4) の合成例

【化 153】

【0073】また、上記により作成した黒色アルミニウム合金板の試験は以下のようにして行った。

## (1) 黒色度

実施例 1 ではスガ試験機株式会社製の多光源分光光度計 (形式 MSC) を用いて、黒色皮膜のハンター表色系、L, a, b 値で評価した。また、黒色皮膜の外観を目視によっても評価した。また、実施例 2~実施例 4 では同じく L 値で評価した。その評価基準は以下の通りである。

◎ : L ≤ 15

+○ : 15 &lt; L ≤ 20

○ : 20 &lt; L ≤ 25

× : L &gt; 25

## 【0074】(2) 溶接性試験

以下の条件でスポット溶接を行い、連続打点数で評価を行った。

電極 : Cr-Cu、D 型

電極径 : 6 mm φ

溶接電流 : 10 kA

通電加圧力 : 200 kg

通電時間 : 12 サイクル / 60 Hz

また、評価基準は以下の通りである。

◎ : 400 打点以上

○ : 200 打点以上

× : 200 打点未満

## 【0075】(3) 黒色皮膜の密着性

黒色皮膜面に 1 mm 間隔で 100 個のゴバン目を刻み、接着テープをこのゴバン目に貼着・剥離することにより



行った。その評価基準は以下の通りである。

- ◎ : 剥離面積 0 %  
 ○ : 剥離面積 10 %未満  
 △ : 剥離面積 10 %以上 20 %未満  
 × : 剥離面積 20 %以上

【0076】(4) 加工性試験

ブランク径φ120mm、ダイス径φ50mmで10mm押しによるハット絞り加工を行い、鋼板の側面加工部を接着テープで剥離し、皮膜のテープへの剥離の程度および黒色皮膜の外観の変化について評価を行なった。その評価基準は以下の通りである。

- ◎ : 粉状剥離が全くない。  
 +○ : 局部的に若干の粉状剥離が生じるが、黒色皮膜の外観はほとんど変らない。  
 ○ : 粉状剥離によりテープが極く薄く黒色となるが、黒色皮膜の外観はほとんど変らない。  
 -○ : 粉状剥離によりテープが薄く黒色となり、黒色皮膜の外観がわずかに白色化する。  
 △ : 粉状剥離によりテープが黒色となり、黒色皮膜の白色化が目立つ。  
 × : 粉状剥離によりテープが著しく黒色となり、黒色皮膜が完全に剥離する。

【0077】(5) 平板部の耐食性試験

平板部の塩水噴霧試験(JIS-Z-2371)を480時間行った。その評価基準は以下の通りである。

- ◎ : 錆発生なし  
 ○ : 錆発生面積率10%以下  
 × : 錆発生面積率10%超

【0078】(6) 耐光堅牢度

黒色皮膜をJIS L-0842 第2露光法によりフェードメーター照射し、ブルースケールで等級判定を行った。

- ◎ : ブルースケール7~8級  
 ○ : ブルースケール5~6級  
 △ : ブルースケール3~4級  
 × : ブルースケール1~2級

【0079】(7) 耐指紋性

黒色皮膜の表面に、指紋を想定したワセリンを塗布し、塗布した部分と塗布していない部分の目視比較を行った。その評価基準は以下の通りである。

- ◎ : 塗布部分がほとんど目立たない。  
 ○ : 塗布部分がやや目立つ。  
 × : 塗布部分が目立つ。

【0080】〔実施例1〕以下の本発明例(1)~

(8)、比較例(1)、(2)の黒色鋼板についての試験結果を表5に示す。なお、この実施例では黒色皮膜の焼付温度は210℃とした。

・本発明例(1)

アルミニウム合金板(表1のNo. 1)の表面に塗布型クロメート皮膜50mg/m<sup>2</sup>を形成し、このクロメート皮膜上に、下記の化学構造の錯化合物(1-1)および(1-2)を混合した黒色付与剤を基体樹脂100重量部に対して下記割合に配合した組成からなる膜厚1.5μmの黒色皮膜を形成させた。

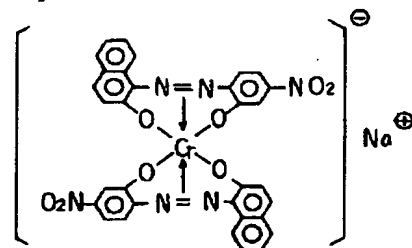
基体樹脂: 表2のNo. 1

錯化合物(1-1): 69重量部

錯化合物(1-2): 11重量部

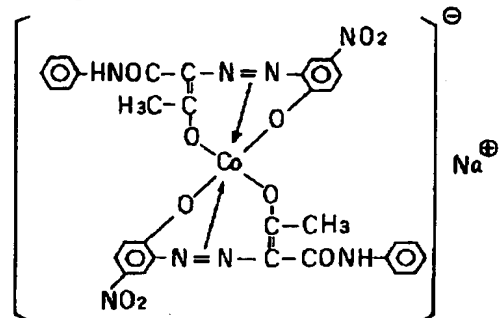
錯化合物(1-1)

【化155】



錯化合物(1-2)

【化156】



【0081】・本発明例(2)

アルミニウム合金板(表1のNo. 2)の表面に塗布型クロメート皮膜10mg/m<sup>2</sup>を形成し、このクロメート皮膜上に、下記の化学構造の錯化合物(2-1)~(2-5)を混合した黒色付与剤を、基体樹脂100重量部に対して下記割合に配合した組成からなる膜厚0.4μmの黒色皮膜を形成させた。

基体樹脂: 表2のNo. 2

錯化合物(2-1): 12.4重量部

錯化合物(2-2): 2.5重量部

錯化合物(2-3): 7.8重量部

錯化合物(2-4): 62.3重量部

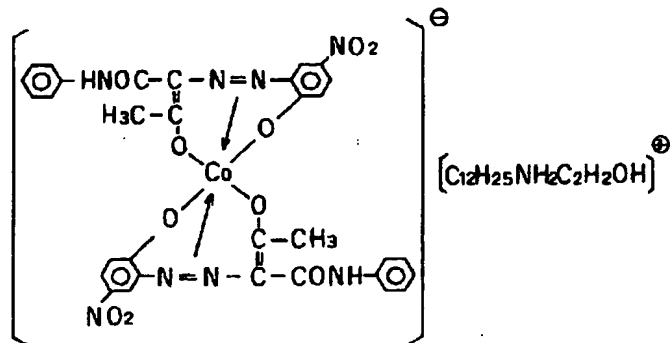
錯化合物(2-5): 15.0重量部

錯化合物(2-1)

【化157】

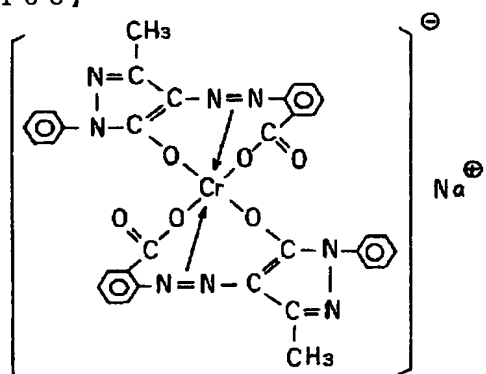
47

48



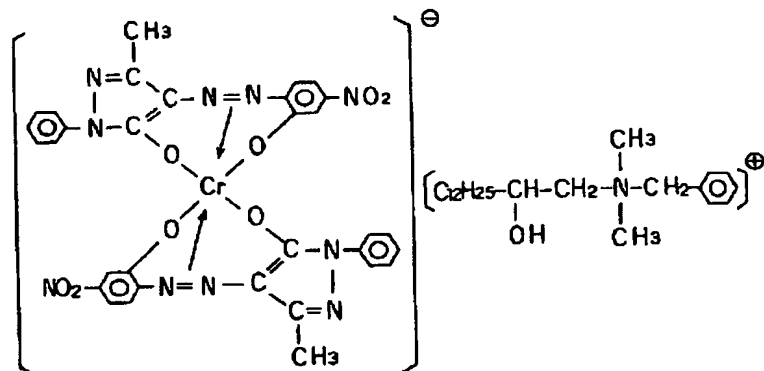
錯化合物 (2-2)

【化 1 5 8】



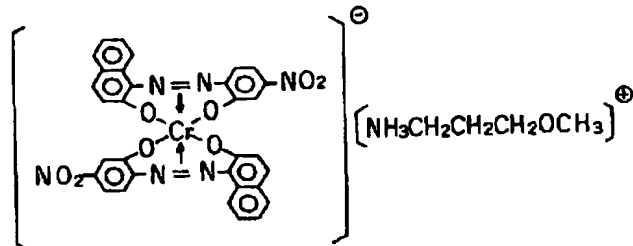
錯化合物 (2-3)

【化 1 5 9】



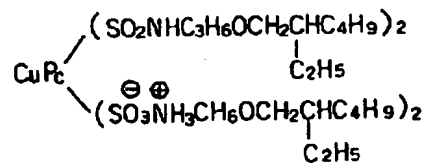
錯化合物 (2-4)

【化 1 6 0】



錯化合物 (2-5)

【化 1 6 1】



49

## 【0082】・本発明例(3)

アルミニウム合金板(表1のNo. 3)の表面に塗布型クロメート皮膜 $70\text{mg}/\text{m}^2$ を形成し、このクロメート皮膜上に、下記の化学構造の錯化合物(3-1)~(3-3)を混合した黒色付与剤と固形潤滑剤とを、基体樹脂100重量部に対して、それぞれ下記割合に配合した組成からなる膜厚 $2.0\mu\text{m}$ の黒色皮膜を形成させた。

基体樹脂：表2のNo. 1

錯化合物(3-1)：43.8重量部

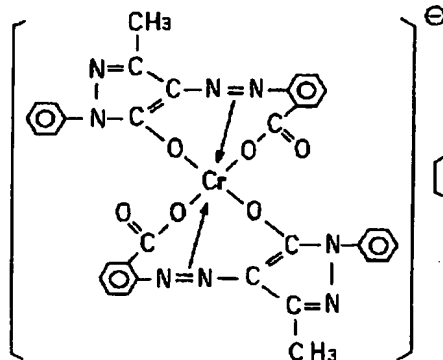
錯化合物(3-2)：22.8重量部

錯化合物(3-3)：3.4重量部

固形潤滑剤：表3のNo. 1を20重量部

錯化合物(3-1)

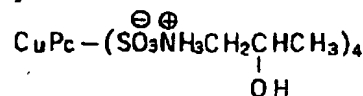
【化162】



錯化合物(3-2)

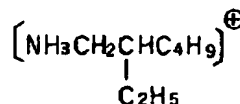
【化163】

10



錯化合物(3-3)

【化164】



## 【0083】・本発明例(4)

アルミニウム合金板(表1のNo. 4)の表面に塗布型クロメート皮膜 $30\text{mg}/\text{m}^2$ を形成し、このクロメート皮膜上に、下記の化学構造の錯化合物(4-1)および(4-2)を混合した黒色付与剤と固形潤滑剤とを、基体樹脂100重量部に対して、それぞれ下記割合に配合した組成からなる膜厚 $3.0\mu\text{m}$ の黒色皮膜を形成させた。

基体樹脂：表2のNo. 1

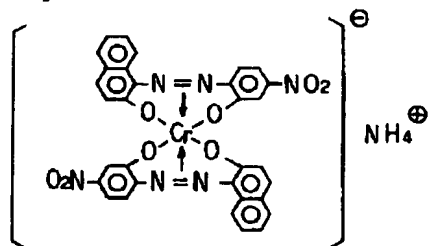
錯化合物(4-1)：68重量部

錯化合物(4-2)：12重量部

固形潤滑剤：表3のNo. 2を20重量部

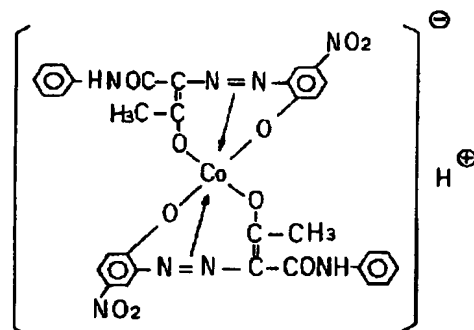
錯化合物(4-1)

【化165】



錯化合物(4-2)

【化166】



## 【0084】・本発明例(5)

アルミニウム合金板(表1のNo. 5)の表面に塗布型クロメート皮膜 $5\text{mg}/\text{m}^2$ を形成し、このクロメート皮膜上に、下記の化学構造の錯化合物(5-1)および(5-2)を混合した黒色付与剤と粒子状防錆顔料とを、基体樹脂100重量部に対して、それぞれ下記割合に配合した組成からなる膜厚 $1.0\mu\text{m}$ の黒色皮膜を形成させた。

基体樹脂：表2のNo. 1

錯化合物(5-1)：45重量部

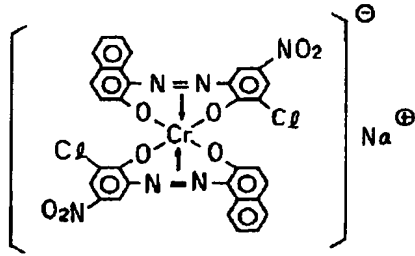
錯化合物(5-2)：15重量部

粒子状防錆顔料：表4のNo. 1を20重量部

錯化合物(5-1)

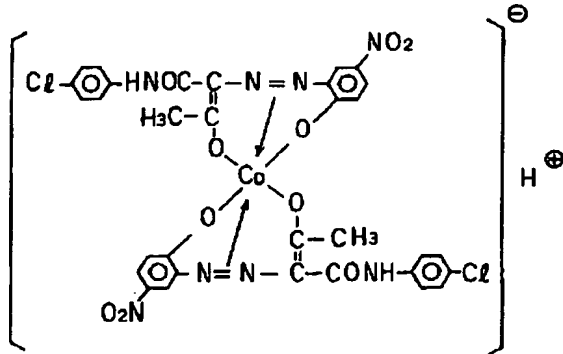
50 【化167】

51



錯化合物 (5-2)

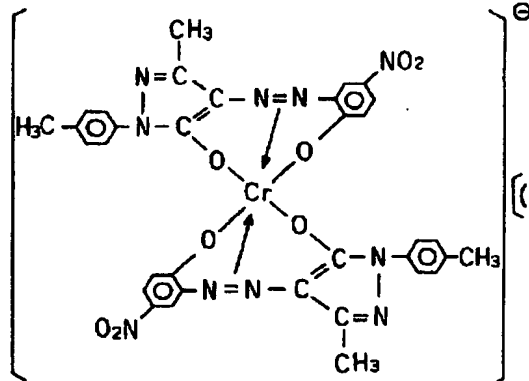
【化168】



【0085】・本発明例(6)

アルミニウム合金板(表1のNo. 1)の表面に塗布型クロメート皮膜 $50\text{mg}/\text{m}^2$ を形成し、このクロメート皮膜上に、下記の化学構造の錯化合物(6-1)～(6-3)を混合した黑色付与剤と、固形潤滑剤と粒子状防錆顔料とを、基体樹脂100重量部に対して、それぞれ下記割合に配合した組成からなる膜厚 $1.5\mu\text{m}$ の黑色皮膜を形成させた。

基体樹脂：表2のNo. 1



【0086】・本発明例(7)

アルミニウム合金板(表1のNo. 1)の表面に塗布型クロメート皮膜 $50\text{mg}/\text{m}^2$ を形成し、このクロメート皮膜上に、下記の化学構造の錯化合物(7-1)および(7-2)を混合した黑色付与剤と、固形潤滑剤と粒子状防錆顔料とを、基体樹脂100重量部に対して、それぞれ下記割合に配合した組成からなる膜厚 $1.5\mu\text{m}$ の黑色皮膜を形成させた。

52

錯化合物(6-1)：42重量部

錯化合物(6-2)：12重量部

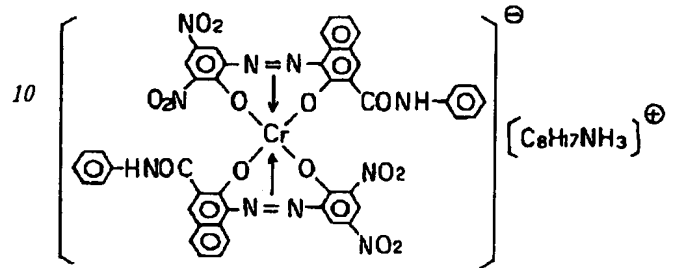
錯化合物(6-3)：12重量部

固形潤滑剤：表3のNo. 1を15重量部

粒子状防錆顔料：表4のNo. 2を15重量部

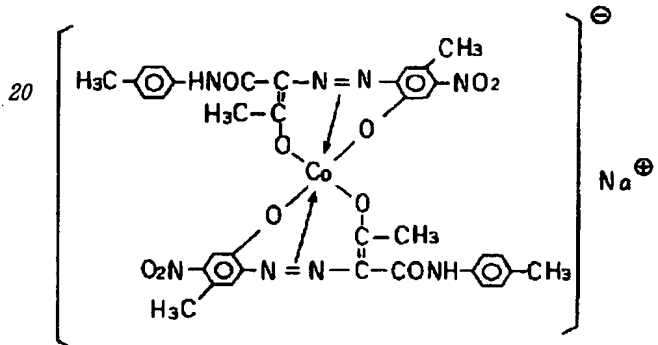
錯化合物(6-1)

【化169】



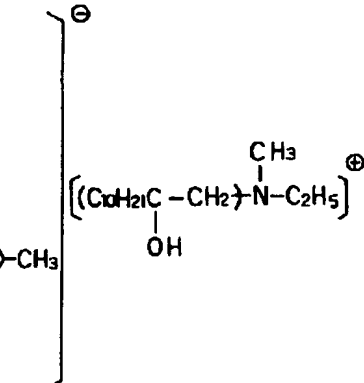
錯化合物(6-2)

【化170】



錯化合物(6-3)

【化171】



基体樹脂：表2のNo. 1

錯化合物(7-1)：56重量部

錯化合物(7-2)：16重量部

固形潤滑剤：表3のNo. 1を20重量部

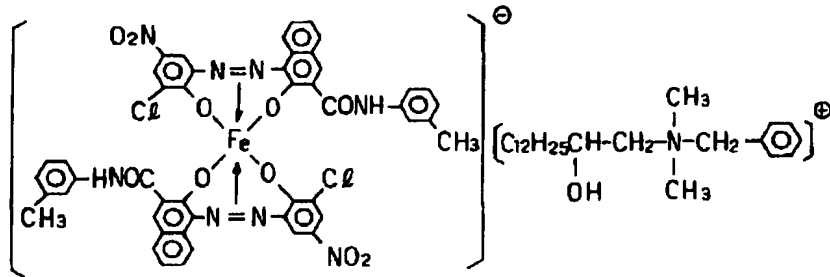
粒子状防錆顔料：表4のNo. 3を20重量部

錯化合物(7-1)

【化172】

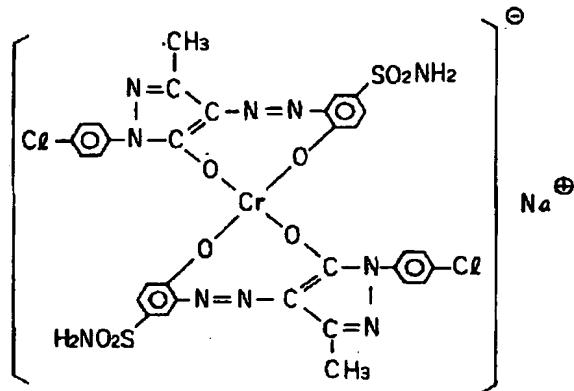
53

54



錯化合物 (7-2)

【化 173】



【0087】・本発明例 (8)

アルミニウム合金板 (表 1 の No. 1) の表面に塗布型クロメート皮膜  $50 \text{ mg/m}^2$  を形成し、このクロメート皮膜上に、下記の化学構造の錯化合物 (8-1) および (8-2) を混合した黒色付与剤と、固形潤滑剤と粒子状防錆顔料とを、基体樹脂 100 重量部に対して、それぞれ下記割合に配合した組成からなる膜厚  $1.5 \mu\text{m}$  の黒色皮膜を形成させた。

基体樹脂： 表 2 の No. 3

錯化合物 (8-1)： 68 重量部

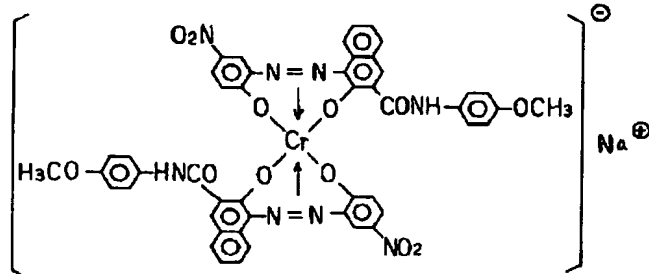
錯化合物 (8-2)： 12 重量部

固形潤滑剤： 表 3 の No. 2 を 10 重量部

20 粒子状防錆顔料： 表 4 の No. 2 を 10 重量部

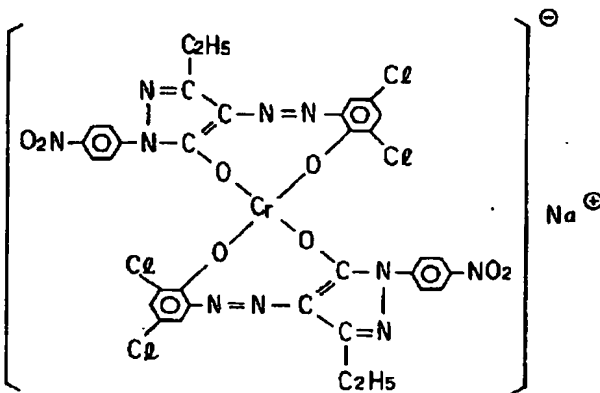
錯化合物 (8-1)

【化 174】



錯化合物 (8-2)

【化 175】



【0088】・比較例 (1)

アルミニウム合金板 (表 1 の No. 1) の表面に塗布型クロメート皮膜  $50 \text{ mg/m}^2$  を形成し、このクロメート皮膜上に、上述した本発明例 (1) で用いた錯化合物 (1-1) および (1-2) を混合した黒色付与剤を基体樹脂 100 重量部に対して、下記割合に配合した組成

からなる膜厚  $0.1 \mu\text{m}$  の黒色皮膜を形成させた。

基体樹脂： 表 2 の No. 1

錯化合物 (1-1)： 69 重量部

錯化合物 (1-2)： 11 重量部

【0089】・比較例 (2)

アルミニウム合金板 (表 1 の No. 1) の表面に塗布型クロメート皮膜  $50 \text{ mg/m}^2$  を形成し、このクロメート皮膜上に、上述した本発明例 (1) で用いた錯化合物 (1-1) および (1-2) を混合した黒色付与剤を基体樹脂 100 重量部に対して、下記割合に配合した組成からなる膜厚  $1.0 \mu\text{m}$  の黒色皮膜を形成させた。

基体樹脂： 表 2 の No. 1

錯化合物 (1-1)： 69 重量部

錯化合物 (1-2)： 11 重量部

【0090】〔実施例 2〕 実施例 1 の本発明例 (1) で用いた黒色付与剤を用い、表 6 に示すように異なる黒色皮膜組成 (黒色付与剤濃度) と膜厚の供試材について、黒色度、溶接性、加工性、密着性、耐食性および耐光堅牢性を調べた。その結果を表 7 に示す。

55

56

【0091】〔実施例3〕実施例1の本発明例(1)で用いた黒色付与剤を用い、表8に示すような異なる組成の黒色皮膜およびクロメート皮膜の付着量を有する供試材について、黒色度、溶接性、加工性、密着性、耐食性および耐光堅牢性を調べた。その結果を表9に示す。

【0092】〔実施例4〕実施例1の本発明例(1)で

用いた黒色付与剤を用い、表10に示すような異なる組成の黒色皮膜を有する供試材について、黒色度、溶接性、加工性、密着性、耐食性および耐光堅牢性を調べた。その結果を表11に示す。

【0093】

【表1】

No.	合金名	質 別
1	2002	T4
2	2117	T4
3	2036	T4
4	2037	T4
5	2038	T4

【0094】

【表2】

No.	基 体 樹 脂	
1	アミン変性エポキシ樹脂	特開昭64-8033号 第3表No.2に記載の樹脂
2	フッ素樹脂	東亜ペイント(株)製 ニューガーマット#3000

No. 1, 2 : 有機溶剤可溶性熱硬化性樹脂

【0095】

【表3】

No.	固 形 潤 滑 剤
1	ポリエチレンワックス (三洋化成(株)製 サンワックス151-P)
2	ポリ4フッ化エチレン粉末 (ヘキストジャパン(株)製 ホスタフロンTF9202)

【0096】

【表4】

57

58

No.	粒 子 状 防 錆 顔 料
1	クロム酸バリウム (菊池色素工業社製)
2	クロム酸ストロンチウム (菊池色素工業社製)
3	超微粒子シリカ (日本アエロジル社製 R 8 1 1 )

【0097】

【表5】

表 5 [実施例 1]

No.	黒色性 (色調)			目視外観	溶接性	加工性	密着性	平面部の耐食性	耐光堅牢性	耐指紋性
	L 値	a 値	b 値							
本発明例 1	15	0.5	-1.0	良好	◎	○	◎	○	◎	
本発明例 2	22	-1.0	0.5	良好	◎	○	◎	◎	◎	◎
本発明例 3	16	+2.0	-2.0	良好	◎	◎	◎	◎	◎	◎
本発明例 4	11	+0.5	-1.0	良好	○	◎	◎	◎	◎	◎
本発明例 5	15	+0.5	-1.5	良好	◎	○	◎	◎	◎	◎
本発明例 6	17	0	-1.0	良好	◎	◎	◎	◎	◎	◎
本発明例 7	15	+0.5	-1.0	良好	◎	◎	◎	◎	◎	◎
本発明例 8	17	-2.0	-2.5	良好	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較例 1	35	-	-	ムラ	◎	-	-	-	-	-
比較例 2	10	-	-	良好	×	-	-	-	-	-

【表 6】



61

62

表 6 (実施例 2)

No.	原板 #1	クロメート皮膜		黒色皮膜					皮膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	焼付 温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	
		種類	クロム 付着量 ( $\text{mg}/\text{m}^2$ )	基 体 樹 脂 #2	黒色付与 剤の添加 割合(部) #3	添加剤 1		添加剤 2			
						種類	添加 割合 (部) #4	種類			添加 割合 (部) #5
本 発 明 例	1	1	塗布型	50	1	4	—	—	—	2.6	140
	2	"	"	"	"	20	—	—	—	0.6	"
	3	"	"	"	"	20	—	—	—	1.1	"
	4	"	"	"	"	40	—	—	—	0.4	"
	5	"	"	"	"	40	—	—	—	0.9	"
	6	"	"	"	"	80	—	—	—	0.3	"
	7	"	"	"	"	80	—	—	—	0.8	"
	8	"	"	"	"	80	—	—	—	1.5	"
	9	"	"	"	"	80	—	—	—	2.5	"
	10	"	"	"	"	80	—	—	—	3.0	"
	11	"	"	"	"	120	—	—	—	1.5	"
	12	"	"	"	"	200	—	—	—	1.5	"
比 較 例	1	"	"	"	"	80	—	—	—	0.2	"
	2	"	"	"	"	200	—	—	—	0.2	"
	3	"	"	"	"	80	—	—	—	3.5	"

表 7 [実施例 2]

No.	黒 色 度 (L 値)	溶 接 性	加 工 性	密 着 性	耐光堅牢性
1	+O (20)	○	○	◎	◎
2	+O (20)	◎	○	◎	◎
3	◎ (15)	◎	○	◎	◎
4	+O (20)	◎	○	◎	◎
5	◎ (15)	◎	○	◎	◎
6	+O (20)	◎	○	◎	◎
7	◎ (15)	◎	○	◎	◎
8	◎ (13)	◎	○	◎	◎
9	◎ (13)	◎	○	◎	◎
10	◎ (13)	○	○	◎	◎
11	◎ (13)	◎	○	◎	◎
12	◎ (13)	○	—	◎	◎
1	× (26)	○	—	—	—
2	× (26)	◎	—	—	—
3	◎ (13)	×	—	—	—

【0100】

【表 8】

65

66

表 8 【実施例 3】

No.	基板 *1	クロムコート皮膜		黒色				皮膜		焼付 温度 (°C)
		種類	クロム 付着量 (mg/m <sup>2</sup> )	基 体 樹 脂 *2	黒色付与 剤の添加 割合(部) *3	添加 種類 *4	添加 割合 (部) *5	添加 種類 *6	添加 割合 (部) *7	
1	1	—	—	1	70	—	—	—	—	140
2	"	塗布型	10	"	"	—	—	—	—	"
3	"	"	200	"	"	—	—	—	—	"
4	"	電解型	50	"	"	—	—	—	—	"
5	"	塗布型	"	2	"	—	—	—	—	"
6	"	"	"	1	"	—	—	—	—	80
7	"	"	"	"	"	—	—	—	—	250
8	2	"	"	"	"	—	—	—	—	140
9	3	"	"	"	"	—	—	—	—	"
10	4	"	"	"	"	—	—	—	—	"
11	5	"	"	"	"	—	—	—	—	"
1	1	"	500	"	"	—	—	—	—	210
本 発 明 例										
比 較 例										

67

68

表 9 [実施例 3]

No.	黒 色 度 (L 値)	溶 接 性	加 工 性	密 着 性	耐光堅牢性
1	◎ (13)	◎	○	◎	◎
2	◎ (13)	◎	○	◎	◎
3	◎ (13)	◎	○	◎	◎
4	◎ (13)	◎	○	◎	◎
5	◎ (13)	◎	○	◎	◎
6	◎ (13)	◎	○	◎	◎
7	◎ (13)	◎	○	◎	◎
8	◎ (13)	◎	○	◎	◎
9	◎ (13)	◎	○	◎	◎
10	◎ (13)	◎	○	◎	◎
11	◎ (13)	◎	○	◎	◎
1	◎ (13)	×	△	△	◎

[0102]

【表10】

表 10 [実施例 4]

No.	原板 *1	クロメート皮膜		黒色				色		皮		焼付 温度 (°C)
		種類	クロム 付着量 (mg/m <sup>2</sup> )	基 体 樹 脂 *2	黒色付与 剤の添加 割合(部) *3	添加 種類	添加 割合 (部) *5	添加 種類	添加 割合 (部) *6	添加 割合 (部) *7	皮膜厚 (μm)	
1	1	塗布型	50	1	70	1	1	1	—	—	1.5	140
2	"	"	"	"	"	"	3	—	—	—	"	"
3	"	"	"	"	"	"	20	—	—	—	"	"
4	"	"	"	"	100	"	60	—	—	—	"	"
5	"	"	"	"	120	"	100	—	—	—	"	"
6	"	"	"	"	70	—	—	1	1	1	"	"
7	"	"	"	"	"	—	—	"	"	3	"	"
8	"	"	"	"	100	—	—	—	"	60	"	"
9	"	"	"	"	120	—	—	—	"	100	"	"
10	"	"	"	"	70	2	20	—	—	—	"	"
11	"	"	"	"	"	—	—	2	20	20	"	"
12	"	"	"	"	"	—	—	3	"	"	"	"
13	"	"	"	"	"	1	20	1	"	"	"	"
1	"	"	"	"	"	"	150	—	—	—	"	"
2	"	"	"	"	"	—	—	1	150	150	"	"

本 発 明 例

比 較 例

71

72

表 11 (実施例 4)

No.	黒色度 (L 値)	溶接性	加工性	密着性	耐光堅牢性
1	◎ (13)	◎	+○	◎	◎
2	◎ (13)	◎	◎	◎	◎
3	◎ (14)	◎	◎	◎	◎
4	◎ (15)	◎	◎	◎	◎
5	+○ (20)	◎	+○	○	◎
6	◎ (13)	◎	○	◎	◎
7	◎ (13)	◎	○	◎	◎
8	◎ (15)	◎	○	◎	◎
9	+○ (20)	◎	-○	○	◎
10	◎ (14)	◎	◎	◎	◎
11	◎ (14)	◎	○	◎	◎
12	◎ (14)	◎	○	◎	◎
13	◎ (15)	◎	◎	◎	◎
1	× (26)	◎	-○	△	◎
2	× (26)	◎	△	△	◎
本 発 明 例					比 較 例

【0104】なお、表6、表8、表10において\*1～\*7が付された各項目の数字若しくは数値は以下のような内容を示している。

\*1： 表1に記載のアルミニウム合金板のNo.

\*2： 表2に記載の樹脂のNo.

\*3： 基体樹脂100重量部に対する黒色付与剤の重量部

\*4： 表3に記載の固形潤滑剤のNo.

\*5： 基体樹脂100重量部に対する固形潤滑剤の重量部

\*6： 表4に記載の粒子状防錆顔料のNo.

\*7： 基体樹脂100重量部に対する粒子状防錆顔料の重量部

【0105】

【発明の効果】以上述べた本発明によれば、黒色皮膜が

従来の塗装されたアルミニウム板またはアルミニウム合金板よりも薄膜（3 $\mu$ m以下）であるため溶接が可能であり、しかも黒色度の優れた黒色アルミニウム板または黒色アルミニウム合金板が得られる。また、この黒色アルミニウム板または黒色アルミニウム合金板は、黒色度、溶接性の他に、黒色皮膜の密着性、加工性、耐食性、耐光堅牢性においても優れているとともに、既存ロールコーター設備等による塗布および焼付で製造することができるため、従来の陽極酸化処理法と比較して遥かに短い時間で連続的な黒色化処理を行うことができ、また、処理浴の劣化といった問題もなく、さらに、封孔処理等の後処理も必要ないため工程が簡略化でき、以上の点から品質特性と生産性の両面で極めて優れた黒色アルミニウム板または黒色アルミニウム合金板を提供できるものである。

40

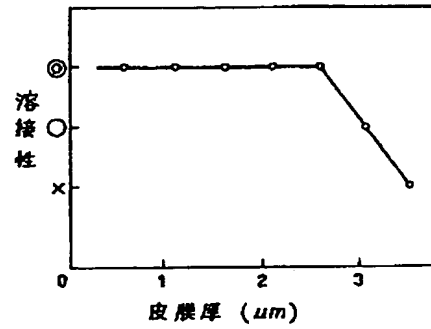
50

【図面の簡単な説明】

すグラフ

【図 1】 黒色皮膜の膜厚とスポット溶接性との関係を示

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 山下 正明

東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 2 号 日

本鋼管株式会社内